



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
17.09.2003 Patentblatt 2003/38

(21) Anmeldenummer: 02005583.6

(22) Anmeldetag: 12.03.2002

(51) Int Cl.7: **A61K 7/00**, A61K 7/06,  
A61K 7/48, A61K 7/42,  
A61K 31/375, A61K 31/355,  
A61K 35/78, A61K 9/50,  
A23L 1/30, A23L 1/302,  
A23K 1/00

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU**  
**MC NL PT SE TR**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL LT LV MK RO SI**

(71) Anmelder: **Cognis Iberia, S.L.**  
**08755 Castellbisbal, (Barcelona) (ES)**

(72) Erfinder:  
• **Krächter, Hans-Udo, Dr.**  
**14482 Potsdam (DE)**

• **Mehling, Annette, Dr.**  
**42349 Wuppertal (DE)**  
• **Arias, Carmen**  
**08190 Sant Cugat del Vallés (ES)**

(74) Vertreter: **Fabry, Bernd, Dr.**  
**c/o Cognis Deutschland GmbH & Co.KG,**  
**CRT-IP,**  
**Postfach 13 01 64**  
**40551 Düsseldorf (DE)**

(54) **Antioxidative Zubereitungen**

(57) Vorgeschlagen werden antioxidative Zubereitungen, enthaltend

und  
(b) Vitamin E und/oder Vitamin C.

(a) mindestens zwei Extrakte ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird von *Vaccinium myrtillus*, *Trifolium pratense*, *Vitis vinifera* und *Thea sinensis*,

## Beschreibung

### Gebiet der Erfindung

[0001] Die Erfindung befindet sich auf dem Gebiet der Kosmetik und betrifft neue antioxidativwirkende Zubereitungen, gegebenenfalls in verkapselter Form, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung in der Kosmetik sowie im Bereich der Nahrungsmittelergänzungstoffe.

### Stand der Technik

[0002] Schon in den Zeiten der Antike hat der Wunsch nach ewiger Schönheit und Jugend bestanden. Während von Kleopatra überliefert ist, dass sie regelmäßig ein Bad in Eselsmilch zu nehmen pflegte - heute wissen wir um die Wirkung der darin enthaltenen Milchproteine-mussten weniger begüterte Frauen, darauf hoffen, dass ihr Wunsch von den Göttern erhört würde. Es steht zu vermuten, dass dies nur selten von Erfolg gekrönt worden ist. Heutzutage ist jugendliches Aussehen und eine faltenarme Haut kein Privileg einiger weniger, sondern steht trotz teilweise erheblicher Preisunterschiede bei den Präparaten grundsätzlich allen Frauen zur Verfügung. Auch wenn die kosmetische Chemie keine Wunder vollbringen kann, hat aber gerade in den letzten Jahren das Wissen um die biochemischen Abläufe in den Zellen von Haut und Haaren sprunghaft zugenommen. Konsequenterweise haben sich dadurch natürlich Ansätze ergeben, auf welche Weise man Schädigungen, die durch natürliche Alterung oder Umwelteinflüsse eintreten, verhindern oder beheben kann. In gleicher Weise sind jedoch auch die Anforderungen gestiegen, die die Verbraucherinnen (und zunehmend auch Verbraucher) an solche sogenannten "Anti-Ageing Mitteln" stellen. Ganz abgesehen davon, dass die Zubereitungen grundsätzlich einen pflegenden Charakter aufweisen sollen und optimal haut- und gegebenenfalls schleimhautverträglich sein müssen, sollen sie vor UV-Strahlung und Umweltgiften schützen, das Immunsystem stimulieren und die Hautfunktionen anregen. Hierbei kommt solchen Stoffen eine besondere Bedeutung zu, die in der Lage sind, freie Radikale abzufangen und in für den Metabolismus unschädliche Stoffe umzuwandeln. Für diesen Zweck sind zwar bereits eine Vielzahl von Wirkstoffen, speziell Vitamin E und seine Derivate bekannt, [0003] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung hat folglich darin bestanden, neue Antioxidantien zur Verfügung zu stellen, die das oben beschriebene komplexe Anforderungsprofil erfüllen. Im Hinblick auf die BSE-Diskussion besteht ferner der Wunsch, dass es sich bei diesem "Multifunktionswirkstoffen" um ein pflanzliches Produkt handelt.

### Beschreibung der Erfindung

[0004] Gegenstand der Erfindung sind antioxidative Zubereitungen, enthaltend

- (a) mindestens zwei Extrakte ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird von *Vaccinium myrtillus*, *Trifolium pratense*, *Vitis vinifera* und *Thea sinensis*, und
- (b) Vitamin E und/oder Vitamin C.

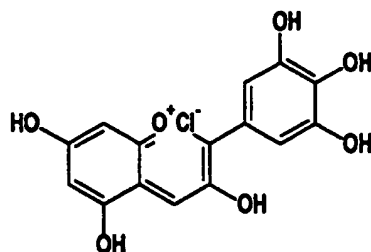
[0005] Überraschenderweise wurde gefunden, dass die erfindungsgemäßen Mischungen über eine synergistische antioxidative und phytohormonelle Wirkung verfügen und bei oraler wie auch topischer Anwendung zu einer Vitalisierung und Regeneration der Hautfunktionen führen, Falten glätten, die Haut vor Umwelteinflüssen und Dehydratisierung schützen und somit ganz allgemein als Anti-Ageing Mittel wirken. Anstelle der Extrakte können natürlich auch die angereicherten Wirkstoffgemische eingesetzt werden. Demzufolge betrifft ein weiterer Gegenstand der Erfindung antioxidative Zubereitungen, enthaltend

- (a) mindestens zwei Wirkstoffe ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird von Anthocyanosiden, Isoflavonglycosiden und Polyphenolen, und
- (b) Tocopherol und/oder Ascorbinsäure.

[0006] Unabhängig davon, ob die Extrakte oder die darin enthaltenen Wirkstoffe direkt eingesetzt werden, können die Zubereitungen die Komponenten (a) und (b) - bezogen jeweils auf den Feststoffgehalt - im Gewichtsverhältnis 10 : 90 bis 90 : 10, vorzugsweise 25 : 75 bis 75 : 25 und insbesondere 40 : 60 bis 60 : 40 enthalten.

### *Vaccinium myrtillus*

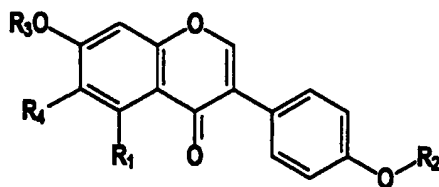
[0007] *Vaccinium myrtillus*, die gemeine Heidel- oder Blaubeere, gehört zur Gattung *Vaccinium*, zu der etwa 450 verschiedene Spezies zählen. Als aktive Wirkstoffe enthalten die *Vaccinium*-Extrakte eine Mischung aus mindestens 15 verschiedenen Anthocyanosiden, wie beispielsweise Delphinidin:



[0008] In der Regel enthalten die Vaccinium-Extrakte 20 bis 25 Gew.-% Anthocyanoside, 5 bis 10 Gew.-% Tannine sowie in geringen Mengen verschiedene Alkaloide (z.B. Myrtin und Epimyrtn), Phenolsäuren sowie Glycoside mit Quercitrin, Isoquercitrin und Hyperosid.

#### Trifolium pratense

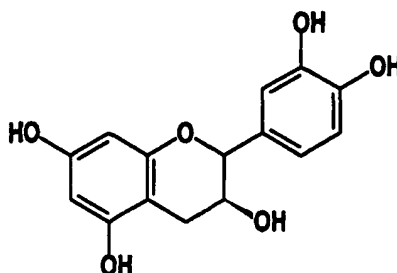
[0009] *Trifolium pratense*, auch unter der Bezeichnung "Red Clover" bekannt, ist ein zweijähriges Kraut mit roten bis purpurfarbenen Blüten, das bis zu 80 cm hoch wird und in Europa sowie Nordamerika zu Hause ist. Es enthält als Wirkstoffe vorwiegend Isoflavone und deren Glucoside, wie z.B. Daizidin, Genistin, Ononin und Sissotrin :



Isoflavonglucoside	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>
Daizidin	H	H	Glucose	H
Genistin	H	H	Glucose	OH
Ononin	H	CH <sub>3</sub>	Glucose	H
Sissotrin	H	CH <sub>3</sub>	Glucose	OH

#### Vitis Vinifera

[0010] *Vitis Vinifera*, deren Stämme bis zu 35 m lang werden, gehört zur Familie der Vitaceae, die in Asien und Europa beheimatet sind. Als aktive Wirkstoffe sind vor allem Polyphenole, wie beispielsweise Catechin und Epicatechin in den Saaten enthalten.



### Thea vinensis

**[0011]** *Thea vinensis* gehört zur Gruppe der Teepflanzen, zu denen auch beispielsweise *Thea assam* zählt. Im Sinne der Erfindung handelt es sich bei den Extrakten von *Thea vinensis* um Extrakte des grünen, d.h. nicht fermentierten Tees, welcher noch über einen hohen Anteil an Gerbstoffen verfügt. Ähnlich wie bei *Vitis vinifera* handelt es sich bei den Wirkstoffen neben Coffein um Polyphenole wie beispielsweise Flavonoide, Flavonole, und Catechine, speziell Epigallocatechingallat.

**[0012]** In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung, enthalten die Zubereitungen als Komponente (a) ternäre Mischungen von (a1) *Vaccinium myrtillus*, (a2) *Trifolium pratense*, und entweder (a3a) *Vitis vitifera* oder (a3b) *Thea vinensis*. Das Gewichtsverhältnis zwischen den drei Komponenten (a1) : (a2) : (a3) beträgt vorzugsweise - wiederum bezogen auf den Feststoffgehalt der Extrakte - 80 bis 33 : 10 bis 33 : 10 : 34.

### Extraktion

**[0013]** Die Herstellung der Extrakte kann in an sich bekannter Weise erfolgen, d.h. beispielsweise durch wässrigen, alkoholischen oder wässrig-alkoholischen Auszug der Pflanzen bzw. Pflanzenteile bzw. der Blätter oder Früchte. Bezüglich der geeigneten herkömmlichen Extraktionsverfahren wie der Mazeration, der Remazeration, der Digestion, der Bewegungsmazeration, der Wirbelextraktion, Ultraschallextraktion, der Gegenstromextraktion, der Perkolation, der Reperkolation, der Evakolation (Extraktion unter vermindertem Druck), der Diakolation und Festflüssig-Extraktion unter kontinuierlichem Rückfluss die in einem Soxhlet-Extraktor durchgeführt wird, die dem Fachmann geläufig und im Prinzip alle anwendbar sind, sei der Einfachheit halber beispielsweise auf **Hagers Handbuch der Pharmazeutischen Praxis**, (5. Auflage, Bd. 2, S. 1026-1030, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New-York 1991) verwiesen. Für den großtechnischen Einsatz vorteilhaft ist die Perkulationsmethode. Als Ausgangsmaterial können frische Pflanzen oder Pflanzenteile eingesetzt werden, üblicherweise wird jedoch von getrockneten Pflanzen und/oder Pflanzenteilen ausgegangen, die vor der Extraktion mechanisch zerkleinert werden können. Hierbei eignen sich alle dem Fachmann bekannten Zerkleinerungsmethoden, als Beispiel sei die Gefriermahlung genannt. Als Lösungsmittel für die Durchführung der Extraktionen können organische Lösungsmittel, Wasser (vorzugsweise heißes Wasser einer Temperatur von über 80 °C und insbesondere von über 95 °C) oder Gemische aus organischen Lösungsmitteln und Wasser, insbesondere niedermolekulare Alkohole mit mehr oder weniger hohen Wassergehalten, verwendet werden. Besonders bevorzugt ist die Extraktion mit Methanol, Ethanol, Pentan, Hexan, Heptan, Aceton, Propylenglykolen, Polyethylenglykolen sowie Ethylacetat sowie Mischungen hieraus sowie deren wässrige Gemische. Die Extraktion erfolgt in der Regel bei 20 bis 100 °C, bevorzugt bei 30 bis 90 °C, insbesondere bei 60 bis 80 °C. In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Extraktion unter Inertgasatmosphäre zur Vermeidung der Oxidation der Wirkstoffe des Extraktes. Dies ist insbesondere bei Extraktionen bei Temperaturen über 40 °C von Bedeutung. Die Extraktionszeiten werden vom Fachmann in Abhängigkeit vom Ausgangsmaterial, dem Extraktionsverfahren, der Extraktionstemperatur, vom Verhältnis Lösungsmittel zu Rohstoff u.a. eingestellt. Nach der Extraktion können die erhaltenen Rohextrakte gegebenenfalls weiteren üblichen Schritten, wie beispielsweise Aufreinigung, Konzentration und/oder Entfärbung unterzogen werden. Falls wünschenswert, können die so hergestellten Extrakte beispielsweise einer selektiven Abtrennung einzelner unerwünschter Inhaltsstoffe, unterzogen werden. Die Extraktion kann bis zu jedem beliebigen Extraktionsgrad erfolgen, wird aber gewöhnlich bis zur Erschöpfung durchgeführt. Typische Ausbeuten (= Trockensubstanzmenge des Extraktes bezogen auf eingesetzte Rohstoffmenge) bei der Extraktion getrockneter Blätter liegen im Bereich von 3 bis 15, insbesondere 6 bis 10 Gew.-%. Die vorliegenden Erfindung umfasst die Erkenntnis, dass die Extraktionsbedingungen sowie die Ausbeuten der Endextrakte vom Fachmann ja nach gewünschtem Einsatzgebiet gewählt werden können. Diese Extrakte, die in der Regel Aktivsubstanzgehalte (= Feststoffgehalte) im Bereich von 0,5 bis 10 Gew.-% aufweisen, können als solche eingesetzt werden, es ist jedoch ebenfalls möglich, das Lösungsmittel durch Trocknung, insbesondere durch

Sprühoder Gefriertrocknung vollständig zu entfernen, wobei ein intensiv rot gefärbter Feststoff zurückbleibt. Die Extrakte können auch als Ausgangsstoffe für die Gewinnung der oben genannten reinen Wirkstoffe dienen, sofern diese nicht auf synthetischem Wege einfacher und kostengünstiger hergestellt werden können. Demzufolge kann der Wirkstoffgehalt in den Extrakten 5 bis 100, vorzugsweise 50 bis 95 Gew.-% betragen. Die Extrakte selbst können als wässrige und/oder in organischen Solventien gelöste Zubereitungen sowie als sprüh- bzw. gefriergetrocknete, wasserfreie Feststoffe vorliegen. Als organische Lösungsmittel kommen in diesem Zusammenhang beispielsweise die aliphatischen Alkohole mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen (z.B. Ethanol), Ketone (z.B. Aceton), Halogenkohlenwasserstoffe (z.B. Chloroform oder Methylenchlorid), niedere Ester oder Polyole (z.B. Glycerin oder Glycole) in Frage.

#### 10 Vitamine

[0014] Bei den Vitaminen E und C handelt es sich chemisch betrachtet einerseits um Tocopherol bzw. dem Gemisch der natürlich vorkommenden Tocopherole sowie Tocotrienole und deren Derivate einschließlich der daraus hergestellten Veresterungsprodukte (z.B. Tocopherolpalmitat) und andererseits um Ascorbinsäure. Das Gewichtsverhältnis zwischen beiden Stoffen ist wenig kritisch und kann 10 : 90 bis 90 : 10, vorzugsweise 25 : 75 bis 75 : 25 und insbesondere 40 : 60 bis 60 : 40 betragen. Vorzugsweise ist in der Mischung wenigstens Vitamin E enthalten, da es zur Stabilisierung von Vitamin C in der Formulierung beiträgt.

#### 20 Mikrokapseln

[0015] Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können entweder topisch angewendet werden, vorzugsweise erfolgt jedoch eine orale Aufnahme. Zu beiden Zwecken hat es sich als nützlich erwiesen, die Zubereitungen zu verkapseln. Die Freisetzung des Wirkstoffes erfolgt bei direkter Anwendung auf der Haut durch mechanische Einwirkung auf die Membran beim Auftragen, während im Fall der oralen Applikation eine verzögerte Freisetzung entweder durch die Poren der Membran oder durch deren allmähliche Auflösung geschieht.

[0016] Unter dem Begriff "Mikrokapsel" werden vom Fachmann sphärische Aggregate mit einem Durchmesser im Bereich von etwa 0,1 bis etwa 5 mm verstanden, die mindestens einen festen oder flüssigen Kern enthalten, der von mindestens einer kontinuierlichen Hülle umschlossen ist. Genauer gesagt handelt es sich um mit filmbildenden Polymeren umhüllte feindisperse flüssige oder feste Phasen, bei deren Herstellung sich die Polymere nach Emulgierung und Koazervation oder Grenzflächenpolymerisation auf dem einzuhüllenden Material niederschlagen. Nach einem anderen Verfahren werden geschmolzene Wachse in einer Matrix aufgenommen ("microsponge"), die als Mikropartikel zusätzlich mit filmbildenden Polymeren umhüllt sein können. Die mikroskopisch kleinen Kapseln lassen sich wie Pulver trocknen. Neben einkernigen Mikrokapseln sind auch mehrkernige Aggregate, auch Mikrosphären genannt, bekannt, die zwei oder mehr Kerne im kontinuierlichen Hüllmaterial verteilt enthalten. Ein- oder mehrkernige Mikrokapseln können zudem von einer zusätzlichen zweiten, dritten etc. Hülle umschlossen sein. Die Hülle kann aus natürlichen, halbsynthetischen oder synthetischen Materialien bestehen. Natürlich Hüllmaterialien sind beispielsweise Gummi Arabicum, Agar-Agar, Agarose, Maltodextrine, Alginsäure bzw. ihre Salze, z.B. Natrium- oder Calciumalginat, Fette und Fettsäuren, Cetylalkohol, Collagen, Chitosan, Lecithine, Gelatine, Albumin, Schellack, Polysaccharide, wie Stärke oder Dextran, Polypeptide, Proteinhydrolysate, Sucrose und Wachse. Halbsynthetische Hüllmaterialien sind unter anderem chemisch modifizierte Cellulosen, insbesondere Celluloseester und -ether, z.B. Celluloseacetat, Ethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose und Carboxymethylcellulose, sowie Stärkederivate, insbesondere Stärkeether und -ester. Synthetische Hüllmaterialien sind beispielsweise Polymere wie Polyacrylate, Polyamide, Polyvinylalkohol oder Polyvinylpyrrolidon.

[0017] Beispiele für Mikrokapseln des Stands der Technik sind folgende Handelsprodukte (in Klammern angegeben ist jeweils das Hüllmaterial) : *Hallcrest Microcapsules* (Gelatine, Gummi Arabicum), *Coletica Thalaspheeres* (maritimes Collagen), *Lipotec Millicapseln* (Alginsäure, Agar-Agar), *Induchem Unispheres* (Lactose, mikrokristalline Cellulose, Hydroxypropylmethylcellulose); *Unicerin C30* (Lactose, mikrokristalline Cellulose, Hydroxypropylmethylcellulose), *Kobo Glycospheres* (modifizierte Stärke, Fettsäureester, Phospholipide), *Softspheres* (modifiziertes Agar-Agar), *Kuhs Probiol Nanospheres* (Phospholipide) sowie *Primaspheres* und *Primasponges* (Chitosan, Alginate) und *Primasys* (Phospholipide).

[0018] In diesem Zusammenhang sei auch auf die deutsche Patentanmeldung DE 19712978 A1 (Henkel) hingewiesen, aus der Chitosanmikrosphären bekannt sind, die man erhält, indem man Chitosane oder Chitosanderivate mit Ölkörpern vermischt und diese Mischungen in alkalisch eingestellte Tensidlösungen einbringt. Aus der deutschen Patentanmeldung DE 19756452 A1 (Henkel) ist ferner auch die Verwendung von Chitosan als Verkapselungsmaterial für Tocopherol bekannt. Chitosanmikrokapseln und Verfahren zu ihrer Herstellung sind Gegenstand früherer Patentanmeldungen der Patentanmelderin [WO 01/01926, WO 01/01927, WO 01/01928, WO 01/01929].

[0019] Im Sinne der vorliegenden Erfindung erstreckt sich der Schutz auch auf verkapselte Zubereitungen, speziell auf Mikrokapseln mit mittleren Durchmessern im Bereich von 0,1 bis 5 mm, bestehend aus einer Hüllmembran und

einer die Wirkstoffe enthaltenden Matrix, welche erhältlich sind, indem man

- (i) aus Gelbildnern, Chitosanen und den Komponenten (a) und (b) eine Matrix zubereitet,
- (ii) gegebenenfalls die Matrix in einer Ölphase dispergiert,
- (iii) die dispergierte Matrix mit wässrigen Lösungen anionischer Polymeren behandelt und gegebenenfalls dabei die Ölphase entfernt.

**[0020]** In einer alternativen Ausführungsform werden weiterhin Mikrokapseln mit mittleren Durchmessern im Bereich von 0,1 bis 5 mm, bestehend aus einer Hüllmembran und einer die Wirkstoffe enthaltenden Matrix, welche erhältlich sind, indem man

- (i) aus Gelbildnern, anionischen Polymeren und den Komponenten (a) und (b) eine Matrix zubereitet,
- (ii) gegebenenfalls die Matrix in einer Ölphase dispergiert,
- (iii) die dispergierte Matrix mit wässrigen Chitosanlösungen behandelt und gegebenenfalls dabei die Ölphase entfernt.

**[0021]** Die erfindungsgemäßen Mikrokapseln besitzen den besonderen Vorteil, dass sie gegenüber Tensiden eine hohe Stabilität aufweisen und auf diese Weise auch stabil in kosmetische Zubereitungen eingearbeitet werden können ohne schon während der Lagerung aufgelöst zu werden. Bei der oralen Aufnahme besteht der Vorteil in einer hohen Schleimhautverträglichkeit bei völliger toxikologischer Unbedenklichkeit.

**[0022]** Analog betreffen weitere Ausgestaltungsformen der Erfindung auch zwei Verfahren zur Herstellung von Mikrokapseln mit mittleren Durchmessern im Bereich von 0,1 bis 5 mm, bestehend aus einer Hüllmembran und einer die Wirkstoffe enthaltenden Matrix, bei dem man entweder

- (i) aus Gelbildnern, Chitosanen und den Komponenten (a) und (b) eine Matrix zubereitet,
  - (ii) gegebenenfalls die Matrix in einer Ölphase dispergiert,
  - (iii) die dispergierte Matrix mit wässrigen Lösungen anionischer Polymeren behandelt und gegebenenfalls dabei die Ölphase entfernt.
- oder

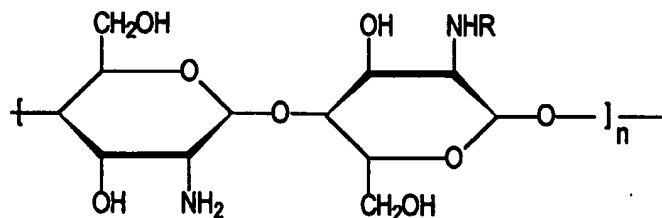
- (i) aus Gelbildnern, anionischen Polymeren und den Komponenten (a) und (b) eine Matrix zubereitet,
- (ii) gegebenenfalls die Matrix in einer Ölphase dispergiert,
- (iii) die dispergierte Matrix mit wässrigen Chitosanlösungen behandelt und gegebenenfalls dabei die Ölphase entfernt.

#### Gelbildner

**[0023]** Im Sinne der Erfindung werden als Gelbildner vorzugsweise solche Stoffe in Betracht gezogen, welche die Eigenschaft zeigen in wässriger Lösung bei Temperaturen oberhalb von 40 °C Gele zu bilden. Typische Beispiele hierfür sind Heteropolysaccharide und Proteine. Als thermogelierende Heteropolysaccharide kommen vorzugsweise Agarosen in Frage, welche in Form des aus Rotalgen zu gewinnenden Agar-Agar auch zusammen mit bis zu 30 Gew.-% nicht-gelbildenden Agaropektinen vorliegen können. Hauptbestandteil der Agarosen sind lineare Polysaccharide aus D-Galaktose und 3,6-Anhydro-L-galaktose, die alternierend  $\beta$ -1,3- und  $\beta$ -1,4-glykosidisch verknüpft sind. Die Heteropolysaccharide besitzen vorzugsweise ein Molekulargewicht im Bereich von 110.000 bis 160.000 und sind sowohl farb- als auch geschmacklos. Als Alternativen kommen Pektine, Xanthane (auch Xanthan Gum) sowie deren Mischungen in Frage. Es sind weiterhin solche Typen bevorzugt, die noch in 1-Gew.-%iger wässriger Lösung Gele bilden, die nicht unterhalb von 80 °C schmelzen und sich bereits oberhalb von 40 °C wieder verfestigen. Aus der Gruppe der thermogelierenden Proteine seien exemplarisch die verschiedenen Gelatine-Typen genannt.

#### Chitosane

**[0024]** Chitosane stellen Biopolymere dar und werden zur Gruppe der Hydrokolloide gezählt. Chemisch betrachtet handelt es sich um partiell deacetylierte Chitine unterschiedlichen Molekulargewichtes, die den folgenden - idealisierten - Monomerbaustein enthalten:



[0025] Im Gegensatz zu den meisten Hydrokolloiden, die im Bereich biologischer pH-Werte negativ geladen sind, stellen Chitosane unter diesen Bedingungen kationische Biopolymere dar. Die positiv geladenen Chitosane können mit entgegengesetzt geladenen Oberflächen in Wechselwirkung treten und werden daher in kosmetischen Haar- und Körperpflegemitteln sowie pharmazeutischen Zubereitungen eingesetzt (vgl. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5th Ed., Vol. A6, Weinheim, Verlag Chemie, 1986, S. 231-232). Übersichten zu diesem Thema sind auch beispielsweise von B. Gesslein et al. in *HAPPI* 27, 57 (1990), O. Skaugrud in *Drug Cosm. Ind.* 148, 24 (1991) und E. Onsoyen et al. in *Seifen-Öle-Fette-Wachse* 117, 633 (1991) erschienen. Zur Herstellung der Chitosane geht man von Chitin, vorzugsweise den Schalenresten von Krustentieren aus, die als billige Rohstoffe in großen Mengen zur Verfügung stehen. Das Chitin wird dabei in einem Verfahren, das erstmals von Hackmann et al. beschrieben worden ist, üblicherweise zunächst durch Zusatz von Basen deproteiniert, durch Zugabe von Mineralsäuren demineralisiert und schließlich durch Zugabe von starken Basen deacetyliert, wobei die Molekulargewichte über ein breites Spektrum verteilt sein können. Entsprechende Verfahren sind beispielsweise aus *Makromol. Chem.* 177, 3589 (1976) oder der französischen Patentanmeldung FR 2701266 A bekannt. Vorzugsweise werden solche Typen eingesetzt, wie sie in den deutschen Patentanmeldungen DE 4442987 A1 und DE 19537001 A1 (Henkel) offenbart werden und die ein durchschnittliches Molekulargewicht von 10.000 bis 500.000 bzw. 800.000 bis 1.200.000 Dalton aufweisen und/oder eine Viskosität nach Brookfield (1 Gew.-%ig in Glycolsäure) unterhalb von 5000 mPas, einen Deacetylierungsgrad im Bereich von 80 bis 88 % und einem Aschegehalt von weniger als 0,3 Gew.-% besitzen. Aus Gründen der besseren Wasserlöslichkeit werden die Chitosane in der Regel in Form ihrer Salze, vorzugsweise als Glycolate eingesetzt.

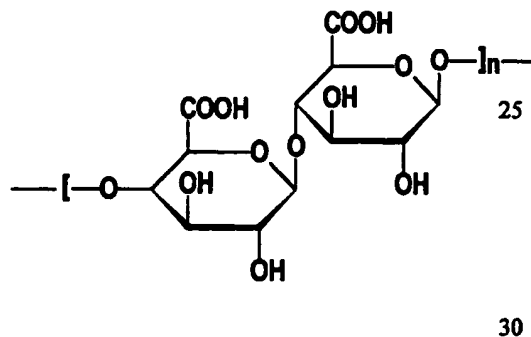
#### Ölphase

[0026] Die Matrix kann vor der Bildung der Membran optional in einer Ölphase dispergiert werden. Als Öle kommen für diesen Zweck beispielsweise Guerbetalkohole auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, Ester von linearen C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettsäuren mit linearen C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettalkoholen, Ester von verzweigten C<sub>6</sub>-C<sub>13</sub>-Carbonsäuren mit linearen C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettalkoholen, wie z.B. Myristylmyristat, Myristylpalmitat, Myristylstearat, Myristylisostearat, Myristyloleat, Myristylbehenat, Myristylrucat, Cetylmyristat, Cetylpalmitat, Cetylstearat, Cetylisostearat, Cetyloleat, Cetylbehenat, Cetylerucat, Stearylmyristat, Stearylpalmitat, Stearylstearat, Stearylisostearat, Stearyloleat, Stearylbehenat, Stearylerucat, Isostearylmyristat, Isostearylpalmitat, Isostearylstearat, Isostearylisostearat, Isostearyloleat, Isostearylbehenat, Isostearyloleat, Oleylmyristat, Oleylpalmitat, Oleylstearat, Oleylisostearat, Oleyloleat, Oleylbehenat, Oleylerucat, Behenylmyristat, Behenylpalmitat, Behenylstearat, Behenylisostearat, Behenyloleat, Behenylbehenat, Behenylrucat, Erucylmyristat, Erucylpalmitat, Erucylstearat, Erucylisostearat, Erucyloleat, Erucylbehenat und Erucylrucat. Daneben eignen sich Ester von linearen C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, insbesondere 2-Ethylhexanol, Ester von Hydroxycarbonsäuren mit linearen oder verzweigten C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettalkoholen, insbesondere Dioctyl Malate, Ester von linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen (wie z.B. Propylenglycol, Dimerdiol oder Trimertriol) und/oder Guerbetalkoholen, Triglyceride auf Basis C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Fettsäuren, flüssige Mono-/Di-/Triglycerid-mischungen auf Basis von C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Fettsäuren, Ester von C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettalkoholen und/oder Guerbetalkoholen mit aromatischen Carbonsäuren, insbesondere Benzoesäure, Ester von C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Dicarbonsäuren mit linearen oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Polyolen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und 2 bis 6 Hydroxylgruppen, pflanzliche Öle, verzweigte primäre Alkohole, substituierte Cyclohexane, lineare und verzweigte C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettalkoholcarbonate, Guerbetcarbonate, Ester der Benzoesäure mit linearen und/oder verzweigten C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Alkoholen (z.B. Finsolv® TN), lineare oder verzweigte, symmetrische oder unsymmetrische Dialkylether mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen pro Alkylgruppe, Ringöffnungsprodukte von epoxidierten Fettsäureestern mit Polyolen, Siliconöle und/oder aliphatische bzw. naphthenische Kohlenwasserstoffe, wie z.B. wie Squalan, Squalen oder Dialkylcyclohexane in Betracht.

#### Anionpolymere

[0027] Die anionische Polymere haben die Aufgabe, mit den Chitosanen Membranen zu bilden. Für diesen Zweck

eignen sich vorzugsweise Salze der Alginsäure. Bei der Alginsäure handelt es sich um ein Gemisch carboxylgruppenhaltiger Polysaccharide mit folgendem idealisierten Monomerbaustein:



[0028] Das durchschnittliche Molekulargewicht der Alginsäuren bzw. der Alginat liegt im Bereich von 150.000 bis 250.000. Dabei sind als Salze der Alginsäure sowohl deren vollständige als auch deren partiellen Neutralisationsprodukte zu verstehen, insbesondere die Alkalisalze und hierunter vorzugsweise das Natriumalginat ("Algin") sowie die Ammonium- und Erdalkalisalze. besonders bevorzugt sind Mischalginat, wie z.B. Natrium/Magnesium- oder Natrium/Calciumalginat. In einer alternativen Ausführungsform der Erfindung kommen für diesen Zweck jedoch auch anionische Chitosanderivate, wie z.B. Carboxylierungs- und vor allem Succinylierungsprodukte in Frage, wie sie beispielsweise in der deutschen Patentschrift DE 3713099 C2 (L'Oréal) sowie der deutschen Patentanmeldung DE 19604180 A1 (Henkel) beschrieben werden. Alternativ kommen auch Poly(meth)acrylate mit durchschnittlichen Molekulargewichten im Bereich von 5.000 bis 50.000 Dalton sowie die verschiedenen Carboxymethylcellulosen in Frage. Anstelle der anionischen Polymeren können für die Ausbildung der Hüllmembran auch anionische Tenside oder niedermolekulare anorganische Salze, wie beispielsweise Pyrophosphate eingesetzt werden.

#### Herstellverfahren Mikrokapseln

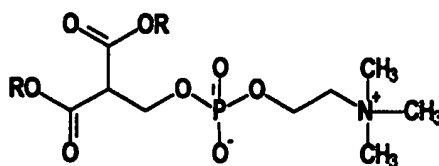
[0029] Zur Herstellung der Mikrokapseln stellt man üblicherweise eine 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 5 Gew.-%ige wässrige Lösung des Gelbildners, vorzugsweise des Agar-Agars her und erhitzt diese unter Rückfluss. In der Siedehitze, vorzugsweise bei 80 bis 100°C, wird eine zweite wässrige Lösung zugegeben, welche das Chitosan in Mengen von 0,1 bis 2, vorzugsweise 0,25 bis 0,5 Gew.-% und den Wirkstoff (Komponenten a und b) in Mengen von 0,1 bis 25 und insbesondere 0,25 bis 10 Gew.-% enthält; diese Mischung wird als Matrix bezeichnet. Die Beladung der Mikrokapseln mit Wirkstoffen kann daher ebenfalls 0,1 bis 25 Gew.-% bezogen auf das Kapselgewicht betragen. Falls gewünscht, können zu diesem Zeitpunkt zur Viskositätseinstellung auch wasserunlösliche Bestandteile, beispielsweise anorganische Pigmente zugegeben werden, wobei man diese in der Regel in Form von wässrigen oder wässrig/alkoholischen Dispersionen zusetzt. Zur Emulgierung bzw. Dispergierung der Wirkstoffe kann es ferner von Nutzen sein, der Matrix Emulgatoren und/oder Lösungsvermittler hinzuzugeben. Nach der Herstellung der Matrix aus Gelbildner, Chitosan und Wirkstoffmischung (Komponenten a und b) kann die Matrix optional in einer Ölphase unter starker Scherung sehr fein dispergiert werden, um bei der nachfolgenden Verkapselung möglichst kleine Teilchen herzustellen. Dabei hat es sich als besonders vorteilhaft erwiesen, die Matrix auf Temperaturen im Bereich von 40 bis 60 °C zu erwärmen, während man die Ölphase auf 10 bis 20 °C kühlt. Im letzten, nun wieder obligatorischen Schritt erfolgt dann die eigentliche Verkapselung, d.h. die Ausbildung der Hüllmembran durch Inkontaktbringen des Chitosans in der Matrix mit den anionischen Polymeren. Hierzu empfiehlt es sich, die gegebenenfalls in der Ölphase dispergierte Matrix bei einer Temperatur im Bereich von 40 bis 100, vorzugsweise 50 bis 60 °C mit einer wässrigen, etwa 1 bis 50 und vorzugsweise 10 bis 15 Gew.-%ige wässrigen Lösung des Anionpolymers zu behandeln und dabei - falls erforderlich - gleichzeitig oder nachträglich die Ölphase zu entfernen. Die dabei resultierenden wässrigen Zubereitungen weisen in der Regel einen Mikrokapselgehalt im Bereich von 1 bis 10 Gew.-% auf. In manchen Fällen kann es dabei von Vorteil sein, wenn die Lösung der Polymeren weitere Inhaltsstoffe, beispielsweise Emulgatoren oder Konservierungsmittel enthält. Nach Filtration werden Mikrokapseln erhalten, welche im Mittel einen Durchmesser im Bereich von vorzugsweise etwa 1 mm aufweisen. Es empfiehlt sich, die Kapseln zu sieben, um eine möglichst gleichmäßige Größenverteilung sicherzustellen. Die so erhaltenen Mikrokapseln können im herstellungsbedingten Rahmen eine beliebige Form aufweisen, sie sind jedoch bevorzugt näherungsweise kugelförmig. Alternativ kann man die Anionpolymere auch zur Herstellung der Matrix einsetzen und die Verkapselung mit den Chitosanen durchführen.



Pro-Liposomen

[0030] Anstelle der beschriebenen Mikro kapseln kommen als Träger für die Wirkstoffgemische auch Pro-Liposomen in Frage. Zur Begriffsklärung sei darauf hingewiesen, dass die Pro-Liposomen kein Wasser enthalten und dieses erst dann unter Bildung von echten Liposomen aufnehmen, wenn sie in eine wässrige Umgebung eingebracht werden. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft daher pro-liposomal verkapselte Antioxidantgemische, die die Komponenten (a) und (b) aufweisen, und welche man erhält, indem man die Gemische in kosmetisch akzeptablen Lösemitteln mit Lecithinen und/oder Phospholipiden behandelt.

[0031] Unter der Bezeichnung Lecithine versteht der Fachmann diejenigen Glycero-Phospholipide, die sich aus Fettsäuren, Glycerin, Phosphorsäure und Cholin durch Veresterung bilden. Lecithine werden in der Fachwelt daher auch häufig als Phosphatidylcholine (PC) bezeichnet.



[0032] In der obigen Formel ist ein Lecithin schematisch angegeben, wobei R typischerweise für lineare aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit 15 bis 17 Kohlenstoffatomen und bis zu 4 cis-Doppelbindungen steht. Als Beispiele für natürliche Lecithine, die zur Verkapselung in Frage kommen, seien die Kephaleine genannt, die auch als Phosphatidsäuren bezeichnet werden und Derivate der 1,2-Diacyl-sn-glycerin-3-phosphorsäuren darstellen. Dem gegenüber versteht man unter Phospholipiden gewöhnlich Mono- und vorzugsweise Diester der Phosphorsäure mit Glycerin (Glycerinphosphate), die allgemein zu den Fetten gerechnet werden. Daneben kommen auch zur liposomalen Verkapselung Sphingosine bzw. Sphingolipide in Frage. Der Einsatz von Lecithinen bzw. Phospholipiden zur Herstellung von Liposomen wird beispielsweise von M.Schneider in *Fat Sci.Tech-nol.* **94, 524 (1992)** und U.Citernesi et al in *Cosm.Toil.* **110, 57 (1995)** beschrieben. In diesem Zusammenhang sei auch auf die europäische Patentschrift **EP 0525188 B1** (Takeda) hingewiesen, aus der Liposomen bekannt sind, deren Hüllmembran aus nichtionischen Tensiden und Lecithinen besteht.

Herstellverfahren Pro-Liposomen

[0033] Ein nächster Gegenstand der Erfindung ist analog auf ein Verfahren zur Herstellung von pro-liposomal verkapselten Antioxidantgemischen gerichtet, die die Komponenten (a) und (b) aufweisen, und welche man erhält, indem man die Gemische in kosmetisch akzeptablen Lösemitteln mit Lecithinen und/oder Phospholipiden behandelt. Hierzu werden die Wirkstoffgemische üblicherweise entweder in einem Lösungsmittel vorgelegt und mit den Lecithinen bzw. Phospholipiden bei Temperaturen im Bereich von 30 bis 70 °C in Kontakt gebracht oder aber die wasserfreien Gemische werden in eine Lösung der Lecithine bzw.Phospholipide eingerührt. Die Wirkstoffe und die Lecithine und/oder Phospholipide können dabei im Gewichtsverhältnis 1 : 20 bis 5 : 1, vorzugsweise 1 : 2 bis 4 : 1 eingesetzt werden. Als Lösemittel eignen sich vorzugsweise niedere Alkohole mit 1 bis 4 Kohlenstoffatome, wie z.B. Ethanol oder Polyole, welche in der Regel 2 bis 15 Kohlenstoffatome und mindestens zwei Hydroxylgruppen besitzen; hier ist Propylenglycol bevorzugt.

Gewerbliche Anwendbarkeit

[0034] Sowohl die erfindungsgemäßen Zubereitungen auf Basis (a) der Extrakte bzw. der daraus isolierten Wirkstoffe und (b) der Vitamine E und/oder C als auch die unter ihrer Verwendung hergestellten Mikro kapseln weisen ausgezeichnete antioxidative Eigenschaften auf. Weitere Gegenstände der Erfindung sind daher auf die Verwendung der gegebenenfalls verkapselten Wirkstoffgemische als Antioxidantien, als Antiageing-Mittel, zur Herstellung von kosmetischen und/oder pharmazeutischen Zubereitungen sowie als Nahrungsmittelergänzungs- oder Tierfutterzusatzstoffe gerichtet. Diese Mittel können mit den Zubereitungen identisch sein oder diese in Mengen von 0,1 bis 50, vorzugsweise 1 bis 30 und insbesondere 5 bis 15 Gew.-% enthalten. Bei dieser Verwendung kann es sich sowohl um eine topischen Anwendung als auch eine orale Aufnahme handeln, wobei letztere insbesondere im Fall der verkapselten Zubereitungen bevorzugt ist.

Kosmetische und/oder pharmazeutische Zubereitungen

[0035] Insofern die erfindungsgemäßen Antioxidantsgemische - verkapselt oder nicht - zur Herstellung von kosmetischen oder pharmazeutischen Zubereitungen dienen, handelt es sich bei diesen üblicherweise um Cremes, Gele, Lotionen, alkoholische und wässrig/alkoholische Lösungen, Emulsionen, Wachs/Fett-Massen, Stiftpräparate, Puder oder Salben. Sie können ferner als weitere Hilfs- und Zusatzstoffe milde Tenside, Ölkörper, Emulgatoren, Perlglanzwachse, Konsistenzgeber, Verdickungsmittel, Überfettungsmittel, Stabilisatoren, Polymere, Siliconverbindungen, Fette, Wachse, Lecithine, Phospholipide, biogene Wirkstoffe, UV-Lichtschutzfaktoren, Antioxidantien, Deodorantien, Antitranspirantien, Antischuppenmittel, Filmbildner, Quellmittel, Insektenrepellentien, Selbstbräuner, Tyrosininhibitoren (Depigmentierungsmittel), Hydrotrope, Solubilisatoren, Konservierungsmittel, Parfümöle, Farbstoffe und dergleichen enthalten.

Tenside

[0036] Als oberflächenaktive Stoffe können anionische, nichtionische, kationische und/oder amphotere bzw. zwitterionische Tenside enthalten sein, deren Anteil an den Mitteln üblicherweise bei etwa 1 bis 70, vorzugsweise 5 bis 50 und insbesondere 10 bis 30 Gew.-% beträgt. Typische Beispiele für anionische Tenside sind Seifen, Alkylbenzolsulfonate, Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Alkylethersulfonate, Glycerinethersulfonate,  $\alpha$ -Methylestersulfonate, Sulfosäuren, Alkylsulfate, Fettalkoholethersulfate, Glycerinethersulfate, Fettsäureethersulfate, Hydroxymischethersulfate, Monoglycerid(ether)sulfate, Fettsäureamid(ether)sulfate, Mono- und Dialkylsulfosuccinate, Mono- und Dialkylsulfosuccinamate, Sulfotriglyceride, A-midseifen, Ethercarbonsäuren und deren Salze, Fettsäureisethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, N-Acylaminosäuren, wie beispielsweise Acyllactylate, Acylltartrate, A-cyglutamate und Acylaspartate, Alkyloligoglucosidsulfate, Proteinfettsäurekondensate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis) und Alkyl(ether)phosphate. Sofern die anionischen Tenside Polyglycoletherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen. Typische Beispiele für nichtionische Tenside sind Fettalkoholpolyglycolether, Alkylphenolpolyglycolether, Fettsäurepolyglycolester, Fettsäureamidpolyglycolether, Fettaminpolyglycolether, alkoxylierte Triglyceride, Mischether bzw. Mischformale, gegebenenfalls partiell oxidierte Alk(en)yloligoglykoside bzw. Glucuronsäurederivate, Fettsäure-N-alkylglucamide, Proteinhydrolysate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis), Polyolfettsäureester, Zuckerester, Sorbitanester, Polysorbate und Aminoxide. Sofern die nichtionischen Tenside Polyglycoletherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen. Typische Beispiele für kationische Tenside sind quartäre Ammoniumverbindungen, wie beispielsweise das Dimethyldistearylammoniumchlorid, und Esterquats, insbesondere quaternierte Fettsäuretrialkanolaminestersalze. Typische Beispiele für amphotere bzw. zwitterionische Tenside sind Alkylbetaine, Alkylamidobetaine, Aminopropionate, Aminoglycinate, Imidazoliniumbetaine und Sulfobetaine. Bei den genannten Tensiden handelt es sich ausschließlich um bekannte Verbindungen. Hinsichtlich Struktur und Herstellung dieser Stoffe sei auf einschlägige Übersichtsarbeiten beispielsweise J.Falbe (ed.), "Surfactants in Consumer Products", Springer Verlag, Berlin, 1987, S. 54-124 oder J.Falbe (ed.), "Katalysatoren, Tenside und Mineralöladditive", Thieme Verlag, Stuttgart, 1978, S. 123-217 verwiesen. Typische Beispiele für besonders geeignete milde, d.h. besonders hautverträgliche Tenside sind Fettalkoholpolyglycolethersulfate, Monoglyceridsulfate, Mono- und/oder Dialkylsulfosuccinate, Fettsäureisethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, Fettsäureglutamate,  $\alpha$ -Olefinsulfonate, Ethercarbonsäuren, Alkyloligoglucoside, Fettsäureglucamide, Alkylamidobetaine, Amphoacetale und/oder Proteinfettsäurekondensate, letztere vorzugsweise auf Basis von Weizenproteinen.

Ölkörper

[0037] Als Ölkörper kommen beispielsweise Guerbetalkohole auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 24, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, Ester von linearen  $C_6$ - $C_{22}$ -Fettsäuren mit linearen oder verzweigten  $C_6$ - $C_{22}$ -Fettalkoholen bzw. Ester von verzweigten  $C_8$ - $C_{13}$ -Carbonsäuren mit linearen oder verzweigten  $C_6$ - $C_{22}$ -Fettalkoholen, wie z.B. Myristylmyristat, Myristylpalmitat, Myristylstearat, Myristylisostearat, Myristyloleat, Myristylbehenat, Myristylrucat, Cetylmyristat, Cetylpalmitat, Cetylstearat, Cetylisostearat, Cetyloleat, Cetylbehenat, Cetylerucat, Stearylmyristat, Stearylpalmitat, Stearylstearat, Stearylisostearat, Stearyloleat, Stearylbehenat, Stearylerucat, Isostearylmyristat, Isostearylpalmitat, Isostearylstearat, Isostearylisostearat, Isostearyloleat, Isostearylbehenat, Isostearyloleat, Oleylmyristat, Oleylpalmitat, Oleylstearat, Oleylisostearat, Olelyloleat, Oleylbehenat, Oleylerucat, Behenylmyristat, Behenylpalmitat, Behenylstearat, Behenylisostearat, Behenylleat, Behenylbehenat, Behenylrucat, Erucylmyristat, Erucylpalmitat, Erucylstearat, Erucylisostearat, Erucyloleat, Erucylbehenat und Erucylrucat. Daneben eignen sich Ester von linearen  $C_6$ - $C_{22}$ -Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, insbesondere 2-Ethylhexanol, Ester von  $C_{18}$ - $C_{38}$ -Alkylhydroxycarbonsäuren mit linearen oder verzweigten  $C_6$ - $C_{22}$ -Fettalkoholen (vgl. DE 19756377 A1), insbesondere Dioctyl Malate, Ester von linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen (wie z.B. Propylenglycol, Dimerdiol oder

Trimertriol) und/oder Guerbetalkoholen, Triglyceride auf Basis  $C_6$ - $C_{10}$ -Fettsäuren, flüssige Mono-/Di-/Triglyceridmischungen auf Basis von  $C_6$ - $C_{18}$ -Fettsäuren, Ester von  $C_6$ - $C_{22}$ -Fettalkoholen und/oder Guerbetalkoholen mit aromatischen Carbonsäuren, insbesondere Benzoesäure, Ester von  $C_2$ - $C_{12}$ -Dicarbonsäuren mit linearen oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Polyolen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und 2 bis 6 Hydroxylgruppen, pflanzliche Öle, verzweigte primäre Alkohole, substituierte Cyclohexane, lineare und verzweigte  $C_6$ - $C_{22}$ -Fettalkoholcarbonate, wie z.B. Dicaprylyl Carbonate (Cetiol® CC), Guerbetcarbonate auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 10 C Atomen, Ester der Benzoesäure mit linearen und/oder verzweigten  $C_6$ - $C_{22}$ -Alkoholen (z.B. Finsolv® TN), lineare oder verzweigte, symmetrische oder unsymmetrische Dialkylether mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen pro Alkylgruppe, wie z.B. Dicaprylyl Ether (Cetiol® OE), Ringöffnungsprodukte von epoxidierten Fettsäureestern mit Polyolen, Siliconöle (Cyclomethicone, Siliciummethicontypen u.a.) und/oder aliphatische bzw. naphthenische Kohlenwasserstoffe, wie z.B. wie Squalan, Squalen oder Dialkylcyclohexane in Betracht.

#### Emulgatoren

**[0038]** Als Emulgatoren kommen beispielsweise nichtionogene Tenside aus mindestens einer der folgenden Gruppen in Frage:

➤ Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/ oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen, an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe sowie Alkylamine mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkylrest;

➤ Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alk(en)ylrest und deren ethoxylierte Analoga;

Anlagerungsprodukte von 1 bis 15 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;

➤ Anlagerungsprodukte von 15 bis 60 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;

➤ Partialester von Glycerin und/oder Sorbitan mit ungesättigten, linearen oder gesättigten, verzweigten Fettsäuren mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und/oder Hydroxycarbonsäuren mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen sowie deren Addukte mit 1 bis 30 Mol Ethylenoxid;

➤ Partialester von Polyglycerin (durchschnittlicher Eigenkondensationsgrad 2 bis 8), Polyethylenglycol (Molekulargewicht 400 bis 5000), Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Zuckeralkoholen (z.B. Sorbit), Alkylglucosiden (z.B. Methylglucosid, Butylglucosid, Laurylglucosid) sowie Polyglucosiden (z.B. Cellulose) mit gesättigten und/oder ungesättigten, linearen oder verzweigten Fettsäuren mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und/oder Hydroxycarbonsäuren mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen sowie deren Addukte mit 1 bis 30 Mol Ethylenoxid;

➤ Mischester aus Pentaerythrit, Fettsäuren, Citronensäure und Fettalkohol gemäß **DE 1165574 PS** und/oder Mischester von Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, Methylglucose und Polyolen, vorzugsweise Glycerin oder Polyglycerin.

➤ Mono-, Di- und Trialkylphosphate sowie Mono-, Di- und/oder Tri-PEG-alkylphosphate und deren Salze;

➤ Wollwachsalkohole;

➤ Polysiloxan-Polyalkyl-Polyether-Copolymere bzw. entsprechende Derivate;

➤ Block-Copolymere z.B. Polyethylenglycol-30 Dipolyhydroxystearate;

➤ Polymeremulgatoren, z.B. Pemulen-Typen (TR-1, TR-2) von Goodrich;

➤ Polyalkylenglycole sowie

➤ Glycerincarbonat.

#### ➤ Ethylenoxidanlagerungsprodukte

**[0039]** Die Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder von Propylenoxid an Fettalkohole, Fettsäuren, Alkylphenole oder an Ricinusöl stellen bekannte, im Handel erhältliche Produkte dar. Es handelt sich dabei um Homologengemische, deren mittlerer Alkoxyierungsgrad dem Verhältnis der Stoffmengen von Ethylenoxid und/ oder Propylenoxid und Substrat, mit denen die Anlagerungsreaktion durchgeführt wird, entspricht.  $C_{12/18}$ -Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von Ethylenoxid an Glycerin sind aus **DE 2024051 PS** als Rückfettungsmittel für kosmetische Zubereitungen bekannt.

#### ➤ Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside

**[0040]** Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside, ihre Herstellung und ihre Verwendung sind aus dem Stand der Technik bekannt. Ihre Herstellung erfolgt insbesondere durch Umsetzung von Glucose oder Oligosacchariden mit primären Alkoholen mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen. Bezüglich des Glycosidrestes gilt, daß sowohl Monoglycoside, bei denen ein cyclischer Zuckerrest glycosidisch an den Fettalkohol gebunden ist, als auch oligomere Glycoside mit einem Oli-

gomerisationsgrad bis vorzugsweise etwa 8 geeignet sind. Der Oligomerisierungsgrad ist dabei ein statistischer Mittelwert, dem eine für solche technischen Produkte übliche Homologenverteilung zugrunde liegt.

#### ➤ Partialglyceride

[0041] Typische Beispiele für geeignete Partialglyceride sind Hydroxystearinsäuremonoglycerid, Hydroxystearinsäurediglycerid, Isostearinsäuremonoglycerid, Isostearinsäurediglycerid, Ölsäuremonoglycerid, Ölsäurediglycerid, Ricinolsäuremonoglycerid, Ricinolsäurediglycerid, Linolsäuremonoglycerid, Linolsäurediglycerid, Linolensäuremonoglycerid, Linolensäurediglycerid, Erucasäuremonoglycerid, Erucasäurediglycerid, Weinsäuremonoglycerid, Weinsäurediglycerid, Citronensäuremonoglycerid, Citronendiglycerid, Äpfelsäuremonoglycerid, Äpfelsäurediglycerid sowie deren technische Gemische, die untergeordnet aus dem Herstellungsprozeß noch geringe Mengen an Triglycerid enthalten können. Ebenfalls geeignet sind Anlagerungsprodukte von 1 bis 30, vorzugsweise 5 bis 10 Mol Ethylenoxid an die genannten Partialglyceride.

#### ➤ Sorbitanester

[0042] Als Sorbitanester kommen Sorbitanmonoisostearat, Sorbitansesquiisostearat, Sorbitandiisostearat, Sorbitantrisostearat, Sorbitanmonooleat, Sorbitansesquioleat, Sorbitandioleat, Sorbitantrioleat, Sorbitanmonoerucat, Sorbitansesquierucat, Sorbitandierucat, Sorbitantrierucat, Sorbitanmonoricinoleat, Sorbitansesquiricinoleat, Sorbitandiricinoleat, Sorbitantriricinoleat, Sorbitanmonohydroxystearat, Sorbitansesquihydroxystearat, Sorbitandihydroxystearat, Sorbitantrihydroxystearat, Sorbitanmonotartrat, Sorbitansesquitartrat, Sorbitanditartrat, Sorbitantritartrat, Sorbitanmonocitrat, Sorbitansesquicitrat, Sorbitandicitrat, Sorbitantricitrat, Sorbitanmonomaleat, Sorbitansesquimaleat, Sorbitandimaleat, Sorbitantrimalat sowie deren technische Gemische. Ebenfalls geeignet sind Anlagerungsprodukte von 1 bis 30, vorzugsweise 5 bis 10 Mol Ethylenoxid an die genannten Sorbitanester.

#### ➤ Polyglycerinester

[0043] Typische Beispiele für geeignete Polyglycerinester sind Polyglyceryl-2 Dipolyhydroxystearate (Dehymuls® PGPH), Polyglycerin-3-Diisostearate (Lameform® TGI), Polyglyceryl-4 Isostearate (Isolan® GI 34), Polyglyceryl-3 Oleate, Diisostearoyl Polyglyceryl-3 Diisostearate (Isolan® PDI), Polyglyceryl-3 Methylglucose Distearate (Tego Care® 450), Polyglyceryl-3 Beeswax (Cera Bellina®), Polyglyceryl-4 Caprate (Polyglycerol Caprate T2010/90), Polyglyceryl-3 Cetyl Ether (Chimexane® NL), Polyglyceryl-3 Distearate (Cremophor® GS 32) und Polyglyceryl Polyricinoleate (Admul® WOL 1403) Polyglyceryl Dimerate Isostearate sowie deren Gemische. Beispiele für weitere geeignete Polyolester sind die gegebenenfalls mit 1 bis 30 Mol Ethylenoxid umgesetzten Mono-, Di- und Triester von Trimethylolpropan oder Pentaerythrit mit Laurinsäure, Kokosfettsäure, Talgfettsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Behensäure und dergleichen.

#### ➤ Anionische Emulgatoren

[0044] Typische anionische Emulgatoren sind aliphatische Fettsäuren mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure, sowie Dicarbonsäuren mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Azelainsäure oder Sebacinsäure.

#### ➤ Amphotere und kationische Emulgatoren

[0045] Weiterhin können als Emulgatoren zwitterionische Tenside verwendet werden. Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine Carboxylat und eine Sulfonatgruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosalkyldimethylammoniumglycinat, N-Acylaminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylaminopropyl dimethyl-ammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxylmethyl-3-hydroxyethylimidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminooethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Besonders bevorzugt ist das unter der CTFA-Bezeichnung *Cocamidopropyl Betaine* bekannte Fettsäureamid-Derivat. Ebenfalls geeignete Emulgatoren sind ampholytische Tenside. Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C<sub>8/18</sub>-Alkyl- oder Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder -SO<sub>3</sub>H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropion-säuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopro-

pionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C<sub>12/18</sub>-Acylsarcosin. Schließlich kommen auch Kationtenside als Emulgatoren in Betracht, wobei solche vom Typ der Esterquats, vorzugsweise methylquaternierte Difettsäuretriethanolaminester-Salze, besonders bevorzugt sind.

#### Fette und Wachse

[0046] Typische Beispiele für Fette sind Glyceride, d.h. feste oder flüssige pflanzliche oder tierische Produkte, die im wesentlichen aus gemischten Glycerinestern höherer Fettsäuren bestehen, als Wachse kommen u.a. natürliche Wachse, wie z.B. Candelillawachs, Carnaubawachs, Japanwachs, Espartograswachs, Korkwachs, Guarumawachs, Reiskeimölwachs, Zuckerrohrwachs, Ouricurywachs, Montanwachs, Bienenwachs, Schellackwachs, Walrat, Lanolin (Wollwachs), Bürzelfett, Ceresin, Ozokerit (Erdwachs), Petrolatum, Paraffinwachse, Mikrowachse; chemisch modifizierte Wachse (Hartwachse), wie z.B. Montanesterwachse, Sasolwachse, hydrierte Jojobawachse sowie synthetische Wachse, wie z.B. Polyalkylenwachse und Polyethylenglycolwachse in Frage. Neben den Fetten kommen als Zusatzstoffe auch fettähnliche Substanzen, wie Lecithine und Phospholipide in Frage. Unter der Bezeichnung Lecithine versteht der Fachmann diejenigen Glycero-Phospholipide, die sich aus Fettsäuren, Glycerin, Phosphorsäure und Cholin durch Veresterung bilden. Lecithine werden in der Fachwelt daher auch häufig als Phosphatidylcholine (PC). Als Beispiele für natürliche Lecithine seien die Kephaleine genannt, die auch als Phosphatidsäuren bezeichnet werden und Derivate der 1,2-Diacyl-sn-glycerin-3-phosphorsäuren darstellen. Dem gegenüber versteht man unter Phospholipiden gewöhnlich Mono- und vorzugsweise Diester der Phosphorsäure mit Glycerin (Glycerinphosphate), die allgemein zu den Fetten gerechnet werden. Daneben kommen auch Sphingosine bzw. Sphingolipide in Frage.

#### Perlglanzwachse

[0047] Als Perlglanzwachse kommen beispielsweise in Frage: Alkylenglycolester, speziell Ethylenglycoldistearat; Fettsäurealkanolamide, speziell Kokosfettsäurediethanolamid; Partialglyceride, speziell Stearinsäuremonoglycerid; Ester von mehrwertigen, gegebenenfalls hydroxysubstituierte Carbonsäuren mit Fettalkoholen mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, speziell langkettige Ester der Weinsäure; Fettstoffe, wie beispielsweise Fettalkohole, Fettketone, Fettaldehyde, Fettether und Fettcarbonate, die in Summe mindestens 24 Kohlenstoffatome aufweisen, speziell Lauron und Distearylether; Fettsäuren wie Stearinsäure, Hydroxystearinsäure oder Behensäure, Ringöffnungsprodukte von Olefinepoxiden mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen mit Fettalkoholen mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und/oder Polyolen mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen und 2 bis 10 Hydroxylgruppen sowie deren Mischungen.

#### Konsistenzgeber und Verdickungsmittel

[0048] Als Konsistenzgeber kommen in erster Linie Fettalkohole oder Hydroxyfettalkohole mit 12 bis 22 und vorzugsweise 16 bis 18 Kohlenstoffatomen und daneben Partialglyceride, Fettsäuren oder Hydroxyfettsäuren in Betracht. Bevorzugt ist eine Kombination dieser Stoffe mit Alkyloligoglucosiden und/oder Fettsäure-N-methylglucamiden gleicher Kettenlänge und/oder Polyglycerinpoly-12-hydroxystearaten. Geeignete Verdickungsmittel sind beispielsweise Aerosil-Typen (hydrophile Kieselsäuren), Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxyethyl- und Hydroxypropylcellulose, ferner höhermolekulare Polyethylenglycolmono- und -diester von Fettsäuren, Polyacrylate, (z.B. Carbopole® und Pemulen-Typen von Goodrich; Synthalene® von Sigma; Keltrol-Typen von Kelco; Sepigel-Typen von Seppic; Salcare-Typen von Allied Colloids), Polyacrylamide, Polymere, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon. Als besonders wirkungsvoll haben sich auch Bentonite, wie z.B. Bentone® Gel VS-5PC (Rheox) erwiesen, bei dem es sich um eine Mischung aus Cyclopentasiloxan, Disteardimonium Hectorit und Propylencarbonat handelt. Weiter in Frage kommen Tenside, wie beispielsweise ethoxylierte Fettsäureglyceride, Ester von Fettsäuren mit Polyolen wie beispielsweise Pentaerythrit oder Trimethylolpropan, Fettalkoholethoxylate mit eingengter Homologenverteilung oder Alkyloligoglucoside sowie Elektrolyte wie Kochsalz und Ammoniumchlorid.

#### Überfettungsmittel

[0049] Als Überfettungsmittel können Substanzen wie beispielsweise Lanolin und Lecithin sowie polyethoxylierte oder acylierte Lanolin- und Lecithinderivate, Polyolfettsäureester, Monoglyceride und Fettsäurealkanolamide verwendet werden, wobei die letzteren gleichzeitig als Schaumstabilisatoren dienen.

Stabilisatoren

[0050] Als Stabilisatoren können Metallsalze von Fettsäuren, wie z.B. Magnesium-, Aluminiumund/oder Zinkstearat bzw. -ricinoleat eingesetzt werden.

Polymere

[0051] Geeignete kationische Polymere sind beispielsweise kationische Cellulosederivate, wie z.B. eine quaternierte Hydroxyethylcellulose, die unter der Bezeichnung Polymer JR 400® von Amerchol erhältlich ist, kationische Stärke, Copolymere von Diallylammoniumsalzen und Acrylamiden, quaternierte Vinylpyrrolidon/Vinylimidazol-Polymere, wie z.B. Luviquat® (BASF), Kondensationsprodukte von Polyglycolen und Aminen, quaternierte Kollagenpolypeptide, wie beispielsweise Lauryldimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Collagen (Lamequat®/Grünau), quaternierte Weizenpolypeptide, Polyethylenimin, kationische Siliconpolymere, wie z.B. Amodimethicone, Copolymere der Adipinsäure und Dimethylaminohydroxypropyldiethylentriamin (Cartaretine®/Sandoz), Copolymere der Acrylsäure mit Dimethyl-diallyl-ammoniumchlorid (Merquat® 550/Chemviron), Polyaminopolyamide, wie z.B. beschrieben in der FR 2252840 A sowie deren vernetzte wasserlöslichen Polymere, kationische Chitinderivate wie beispielsweise quaterniertes Chitosan, gegebenenfalls mikrokristallin verteilt, Kondensationsprodukte aus Dihalogenkalken, wie z.B. Dibrombutan mit Bisdialkylaminen, wie z.B. Bis-Dimethylamino-1,3-propan, kationischer Guar-Gum, wie z.B. Jaguar® CBS, Jaguar® C-17, Jaguar® C-16 der Firma Celanese, quaternierte Ammoniumsalz-Polymere, wie z.B. Mirapol® A-15, Mirapol® AD-1, Mirapol® AZ-1 der Firma Miranol.

[0052] Als anionische, zwitterionische, amphotere und nichtionische Polymere kommen beispielsweise Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Vinylacetat/Butylmaleat/ Isobornylacrylat-Copolymere, Methylvinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymere und deren Ester, unvernetzte und mit Polyolen vernetzte Polyacrylsäuren, Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/ Acrylat-Copolymere, Octylacrylamid/Methylmethacrylat/tert. Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere, Vinylpyrrolidon/ Dimethylaminoethylmethacrylat/Vinylcaprolactam-Terpolymere sowie gegebenenfalls derivatisierte Celluloseether und Silicone in Frage. Weitere geeignete Polymere und Verdickungsmittel sind in Cosm.Toil. 108, 95 (1993) aufgeführt.

Siliconverbindungen

[0053] Geeignete Siliconverbindungen sind beispielsweise Dimethylpolysiloxane, Methylphenylpolysiloxane, cyclische Silicone sowie amino-, fettsäure-, alkohol-, polyether-, epoxy-, fluor-, glykosid- und/oder alkylmodifizierte Siliconverbindungen, die bei Raumtemperatur sowohl flüssig als auch harzförmig vorliegen können. Weiterhin geeignet sind Dimethicone, bei denen es sich um Mischungen aus Dimethiconen mit einer durchschnittlichen Kettenlänge von 200 bis 300 Dimethylsiloxan-Einheiten und hydrierten Silicaten handelt. Eine detaillierte Übersicht über geeignete flüchtige Silicone findet sich zudem von Todd et al. in Cosm.Toil. 91, 27 (1976).

UV-Lichtschutzfilter und Antioxidantien

[0054] Unter UV-Lichtschutzfaktoren sind beispielsweise bei Raumtemperatur flüssig oder kristallin vorliegende organische Substanzen (Lichtschutzfilter) zu verstehen, die in der Lage sind, ultraviolette Strahlen zu absorbieren und die aufgenommene Energie in Form längerwelliger Strahlung, z.B. Wärme wieder abzugeben. UVB-Filter können öllöslich oder wasserlöslich sein. Als öllösliche Substanzen sind z.B. zu nennen:

- 3-Benzylidencampher bzw. 3-Benzylidennorcampher und dessen Derivate, z.B. 3-(4-Methylbenzyliden)campher wie in der EP 0693471 B1 beschrieben;
- 4-Aminobenzoessäurederivate, vorzugsweise 4-(Dimethylamino)benzoessäure-2-ethylhexylester, 4-(Dimethylamino)benzoessäure-2-octylester und 4-(Dimethylamino)benzoessäureamylester;
- Ester der Zimtsäure, vorzugsweise 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester, 4-Methoxyzimtsäurepropylester, 4-Methoxyzimtsäureisoamylester 2-Cyano-3,3-phenylzimtsäure-2-ethylhexylester (Octocrylene);
- Ester der Salicylsäure, vorzugsweise Salicylsäure-2-ethylhexylester, Salicylsäure-4-isopropylbenzylester, Salicylsäurehomomenthylester;
- Derivate des Benzophenons, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxy-4'-methylbenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon;
- Ester der Benzalmalonsäure, vorzugsweise 4-Methoxybenzmalonsäure-2-ethylhexylester;
- Triazinderivate, wie z.B. 2,4,6-Triänilino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-hexyloxy)-1,3,5-triazin und Octyl Triazon, wie in der EP 0818450 A1 beschrieben oder Diocetyl Butamido Triazone (Uvasorb® HEB);

- Propan-1,3-dione, wie z.B. 1-(4-tert-Butylphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)propan-1,3-dion;
- Ketotricyclo(5.2.1.0)decan-Derivate, wie in der EP 0694521 B1 beschrieben.

[0055] Als wasserlösliche Substanzen kommen in Frage:

- 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und deren Alkali-, Erdalkali-, Ammonium-, Alkylammonium-, Alkanolammonium- und Glucammoniumsalze;
- Sulfonsäurederivate von Benzophenonen, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und ihre Salze;
- Sulfonsäurederivate des 3-Benzylidencamphers, wie z.B. 4-(2-Oxo-3-bornylidenmethyl)benzolsulfonsäure und 2-Methyl-5-(2-oxo-3-bornyliden)sulfonsäure und deren Salze.

[0056] Als typische UV-A-Filter kommen insbesondere Derivate des Benzoylmethans in Frage, wie beispielsweise 1-(4-tert-Butylphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)propan-1,3-dion, 4-tert-Butyl-4'-methoxydibenzoylmethan (Parsol® 1789), 1-Phenyl-3-(4'-isopropylphenyl)-propan-1,3-dion sowie Enaminverbindungen, wie beschrieben in der DE 19712033 A1 (BASF). Die UV-A und UV-B-Filter können selbstverständlich auch in Mischungen eingesetzt werden. Besonders günstige Kombinationen bestehen aus den Derivate des Benzoylmethans, z.B. 4-tert-Butyl-4'-methoxydibenzoylmethan (Parsol® 1789) und 2-Cyano-3,3-phenylzimsäure-2-ethylhexylester (Octocrylene) in Kombination mit Ester der Zimsäure, vorzugsweise 4-Methoxyzimsäure-2-ethylhexylester und/oder 4-Methoxyzimsäurepropylester und/oder 4-Methoxyzimsäureisoamylester. Vorteilhaft werden derartige Kombinationen mit wasserlöslichen Filtern wie z.B. 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und deren Alkali-, Erdalkali-, Ammonium-, Alkylammonium-, Alkanolammonium- und Glucammoniumsalze kombiniert.

[0057] Neben den genannten löslichen Stoffen kommen für diesen Zweck auch unlösliche Lichtschutzpigmente, nämlich feindisperse Metalloxide bzw. Salze in Frage. Beispiele für geeignete Metalloxide sind insbesondere Zinkoxid und Titandioxid und daneben Oxide des Eisens, Zirkoniums, Siliciums, Mangans, Aluminiums und Cers sowie deren Gemische. Als Salze können Silicate (Talk), Bariumsulfat oder Zinkstearat eingesetzt werden. Die Oxide und Salze werden in Form der Pigmente für hautpflegende und hautschützende Emulsionen und dekorative Kosmetik verwendet. Die Partikel sollten dabei einen mittleren Durchmesser von weniger als 100 nm, vorzugsweise zwischen 5 und 50 nm und insbesondere zwischen 15 und 30 nm aufweisen. Sie können eine sphärische Form aufweisen, es können jedoch auch solche Partikel zum Einsatz kommen, die eine ellipsoide oder in sonstiger Weise von der sphärischen Gestalt abweichende Form besitzen. Die Pigmente können auch oberflächenbehandelt, d.h. hydrophilisiert oder hydrophobiert vorliegen. Typische Beispiele sind gecoatete Titandioxide, wie z.B. Titandioxid T 805 (Degussa) oder Eusolex® T2000 (Merck). Als hydrophobe Coatingmittel kommen dabei vor allem Silicone und dabei speziell Trialkoxyoctylsilane oder Dimethicone in Frage. In Sonnenschutzmitteln werden bevorzugt sogenannte Mikro- oder Nanopigmente eingesetzt. Vorzugsweise wird mikronisiertes Zinkoxid verwendet. Weitere geeignete UV-Lichtschutzfilter sind der Übersicht von P.Finkel in SÖFW-Journal 122, 543 (1996) sowie Parf.Kosm. 3, 11 (1999) zu entnehmen.

[0058] Neben den beiden vorgenannten Gruppen primärer Lichtschutzstoffe können auch sekundäre Lichtschutzmittel vom Typ der Antioxidantien eingesetzt werden, die die photochemische Reaktionskette unterbrechen, welche ausgelöst wird, wenn UV-Strahlung in die Haut eindringt. Typische Beispiele hierfür sind Aminosäuren (z.B. Glycin, Histidin, Tyrosin, Tryptophan) und deren Derivate, Imidazole (z.B. Urocaninsäure) und deren Derivate, Peptide wie D, L-Carnosin, D-Carnosin, L-Carnosin und deren Derivate (z.B. Anserin), Carotinoide, Carotine (z.B.  $\alpha$ -Carotin,  $\beta$ -Carotin, Lycopin) und deren Derivate, Chlorogensäure und deren Derivate, Liponsäure und deren Derivate (z.B. Dihydroliponsäure), Aurothioglucose, Propylthiouracil und andere Thiole (z.B. Thioredoxin, Glutathion, Cystein, Cystin, Cystamin und deren Glycosyl-, N-Acetyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Amyl-, Butyl- und Lauryl-, Palmitoyl-, Oleyl-,  $\gamma$ -Linoleyl-, Cholesteryl- und Glycerylester) sowie deren Salze, Dilaurylthiodipropionat, Distearylthiodipropionat, Thiodipropionsäure und deren Derivate (Ester, Ether, Peptide, Lipide, Nukleotide, Nukleoside und Salze) sowie Sulfoximinverbindungen (z.B. Buthioninsulfoximine, Homocysteinsulfoximin, Butioninsulfone, Penta-, Hexa-, Heptathioninsulfoximin) in sehr geringen verträglichen Dosierungen (z.B. pmol bis  $\mu$ mol/kg), ferner (Metall)-Chelatoren (z.B.  $\alpha$ -Hydroxyfettsäuren, Palmitinsäure, Phytinsäure, Lactoferrin),  $\alpha$ -Hydroxysäuren (z.B. Citronensäure, Milchsäure, Äpfelsäure), Huminsäure, Gallensäure, Gallenextrakte, Bilirubin, Biliverdin, EDTA, EGTA und deren Derivate, ungesättigte Fettsäuren und deren Derivate (z.B.  $\gamma$ -Linolensäure, Linolsäure, Ölsäure), Folsäure und deren Derivate, Ubichinon und Ubichinol und deren Derivate, Vitamin C und Derivate (z.B. Ascorbylpalmitat, Mg-Ascorbylphosphat, Ascorbylacetat), Tocopherole und Derivate (z.B. Vitamin-E-acetat), Vitamin A und Derivate (Vitamin-A-palmitat) sowie Koniferylbenzoat des Benzoeharzes, Rutinsäure und deren Derivate,  $\alpha$ -Glycosylrutin, Ferulasäure, Furfurylidenglucitol, Carnosin, Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol, Nordihydroguajakharzsäure, Nordihydroguajaretsäure, Trihydroxybutyrophenon, Harnsäure und deren Derivate, Mannose und deren Derivate, Superoxid-Dismutase, Zink und dessen Derivate (z.B. ZnO, ZnSO<sub>4</sub>) Selen und dessen Derivate (z.B. Selen-Methionin), Stilbene und deren Derivate (z.B. Stilbenoxid, trans-Stilbenoxid) und die erfindungsgemäß geeigneten Derivate (Salze, Ester, Ether, Zucker, Nukleotide, Nukleoside, Peptide und Lipide) dieser

genannten Wirkstoffe.

#### Biogene Wirkstoffe

- 5 **[0059]** Unter biogenen Wirkstoffen sind beispielsweise Tocopherol, Tocopherolacetat, Tocopherolpalmitat, Ascorbinsäure, (Desoxy)Ribonucleinsäure und deren Fragmentierungsprodukte,  $\beta$ -Glucane, Retinol, Bisabolol, Allantoin, Phytantriol, Panthenol, AHA-Säuren, Aminosäuren, Ceramide, Pseudoceramide, essentielle Öle, Pflanzenextrakte, wie z. B. Prunusextrakt, Bambaranussextrakt und Vitaminkomplexe zu verstehen.

#### 10 Deodorantien und keimhemmende Mittel

- [0060]** Kosmetische Deodorantien (Desodorantien) wirken Körpergerüchen entgegen, überdecken oder beseitigen sie. Körpergerüche entstehen durch die Einwirkung von Hautbakterien auf apokrine Schweiß, wobei unangenehm riechende Abbauprodukte gebildet werden. Dementsprechend enthalten Deodorantien Wirkstoffe, die als keimhemmende Mittel, Enzyminhibitoren, Geruchsabsorber oder Geruchsüberdecker fungieren.

##### ➤ Keimhemmende Mittel

- 20 **[0061]** Als keimhemmende Mittel sind grundsätzlich alle gegen grampositive Bakterien wirksamen Stoffe geeignet, wie z. B. 4-Hydroxybenzoesäure und ihre Salze und Ester, N-(4-Chlorphenyl)-N'-(3,4-dichlorphenyl)harnstoff, 2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxy-diphenylether (Triclosan), 4-Chlor-3,5-dimethyl-phenol, 2,2'-Methylen-bis(6-brom-4-chlorphenol), 3-Methyl-4-(1-methylethyl)-phenol, 2-Benzyl-4-chlorphenol, 3-(4-Chlorphenoxy)-1,2-propandiol, 3-Iod-2-propinylbutylcarbamate, Chlorhexidin, 3,4,4'-Trichlorcarbanilid (TTC), antibakterielle Riechstoffe, Thymol, Thymianöl, Eugenol, Nelkenöl, Menthol, Minzöl, Farnesol, Phenoxyethanol, Glycerinmonocaprinat, Glycerinmonocaprylat, Glycerinmonolaurat (GML), Diglycerinmonocaprinat (DMC), Salicylsäure-N-alkylamide wie z. B. Salicylsäure-n-octylamid oder Salicylsäure-n-decylamid.

##### ➤ Enzyminhibitoren

- 30 **[0062]** Als Enzyminhibitoren sind beispielsweise Esteraseinhibitoren geeignet. Hierbei handelt es sich vorzugsweise um Trialkylcitrate wie Trimethylcitrat, Tripropylcitrat, Triisopropylcitrat, Tributylcitrat und insbesondere Triethylcitrat (Hydagen® CAT). Die Stoffe inhibieren die Enzymaktivität und reduzieren dadurch die Geruchsbildung. Weitere Stoffe, die als Esteraseinhibitoren in Betracht kommen, sind Sterolsulfate oder -phosphate, wie beispielsweise Lanosterin-, Cholesterin-, Campesterin-, Stigmasterin- und Sitosterinsulfat bzw. -phosphat, Dicarbonsäuren und deren Ester, wie 35 beispielsweise Glutarsäure, Glutarsäuremonoethylester, Glutarsäurediethylester, Adipinsäure, Adipinsäuremonoethylester, Adipinsäurediethylester, Malonsäure und Malonsäurediethylester, Hydroxycarbonsäuren und deren Ester wie beispielsweise Citronensäure, Äpfelsäure, Weinsäure oder Weinsäurediethylester, sowie Zinkglycinat.

##### ➤ Geruchsabsorber

- 40 **[0063]** Als Geruchsabsorber eignen sich Stoffe, die geruchsbildende Verbindungen aufnehmen und weitgehend festhalten können. Sie senken den Partialdruck der einzelnen Komponenten und verringern so auch ihre Ausbreitungsgeschwindigkeit. Wichtig ist, daß dabei Parfums unbeeinträchtigt bleiben müssen. Geruchsabsorber haben keine Wirksamkeit gegen Bakterien. Sie enthalten beispielsweise als Hauptbestandteil ein komplexes Zinksalz der Ricinolsäure oder spezielle, weitgehend geruchsneutrale Duftstoffe, die dem Fachmann als "Fixateure" bekannt sind, wie z. B. 45 Extrakte von Labdanum bzw. Styrax oder bestimmte Abietinsäurederivate. Als Geruchsüberdecker fungieren Riechstoffe oder Parfümöle, die zusätzlich zu ihrer Funktion als Geruchsüberdecker den Deodorantien ihre jeweilige Duftnote verleihen. Als Parfümöle seien beispielsweise genannt Gemische aus natürlichen und synthetischen Riechstoffen. Natürliche Riechstoffe sind Extrakte von Blüten, Stengeln und Blättern, Früchten, Fruchtschalen, Wurzeln, Hölzern, 50 Kräutern und Gräsern, Nadeln und Zweigen sowie Harzen und Balsamen. Weiterhin kommen tierische Rohstoffe in Frage, wie beispielsweise Zibet und Castoreum. Typische synthetische Riechstoffverbindungen sind Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, 55 zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkanale mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Isoeugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpineol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene und Balsame. Bevorzugt werden jedoch Mi-



schungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Auch ätherische Öle geringerer Flüchtigkeit, die meist als Aromakomponenten verwendet werden, eignen sich als Parfümöle, z. B. Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzenöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeerenöl, Vetiveröl, Olibanöl, Galbanumöl, Labdanumöl und Lavandinöl. Vorzugsweise werden Bergamotteöl, Dihydromyrcenol, Lilial, Lyral, Citronellol, Phenylethylalkohol,  $\alpha$ -Hexylzimtaldehyd, Geraniol, Benzylacetone, Cyclamenaldehyd, Linalool, Boisambrene Forte, Ambroxan, Indol, Hedione, Sandelice, Citronenöl, Mandarinenöl, Orangenöl, Allylamilglycolat, Cyclovertal, Lavandinöl, Muskateller Salbeiöl,  $\beta$ -Damascone, Geraniumöl Bourbon, Cyclohexylsalicylat, Vertofix Coeur, Iso-E-Super, Fixolide NP, Evernyl, Iraldein gamma, Phenyllessigsäure, Geranylacetat, Benzylacetat, Rosenoxid, Romilat, Irotyl und Floramat allein oder in Mischungen, eingesetzt.

#### ➤ Antitranspirantien

[0064] Antitranspirantien (Antiperspirantien) reduzieren durch Beeinflussung der Aktivität der ekkrinen Schweißdrüsen die Schweißbildung, und wirken somit Achselnässe und Körpergeruch entgegen. Wässrige oder wasserfreie Formulierungen von Antitranspirantien enthalten typischerweise folgende Inhaltsstoffe:

- adstringierende Wirkstoffe,
- Ölkomponenten,
- nichtionische Emulgatoren,
- Coemulgatoren,
- Konsistenzgeber,
- Hilfsstoffe wie z. B. Verdicker oder Komplexierungsmittel und/oder
- nichtwässrige Lösungsmittel wie z. B. Ethanol, Propylenglykol und/oder Glycerin.

[0065] Als adstringierende Antitranspirant-Wirkstoffe eignen sich vor allem Salze des Aluminiums, Zirkoniums oder des Zinks. Solche geeigneten antihydrotisch wirksamen Wirkstoffe sind z.B. Aluminiumchlorid, Aluminiumchlorhydrat, Aluminiumdichlorhydrat, Aluminiumsesquichlorhydrat und deren Komplexverbindungen z. B. mit Propylenglycol-1,2, Aluminiumhydroxyallantoinat, Aluminiumchloridtartrat, Aluminium-Zirkonium-Trichlorhydrat, Aluminium-Zirkoniumtetrachlorhydrat, Aluminium-Zirkonium-pentachlorhydrat und deren Komplexverbindungen z. B. mit Aminosäuren wie Glycin. Daneben können in Antitranspirantien übliche öllösliche und wasserlösliche Hilfsmittel in geringeren Mengen enthalten sein. Solche öllöslichen Hilfsmittel können z.B. sein:

- entzündungshemmende, hautschützende oder wohlriechende ätherische Öle,
- synthetische hautschützende Wirkstoffe und/oder
- öllösliche Parfümöle.

[0066] Übliche wasserlösliche Zusätze sind z.B. Konservierungsmittel, wasserlösliche Duftstoffe, pH-Wert-Stellmittel, z.B. Puffergemische, wasserlösliche Verdickungsmittel, z.B. wasserlösliche natürliche oder synthetische Polymere wie z.B. Xanthan-Gum, Hydroxyethylcellulose, Polyvinylpyrrolidon oder hochmolekulare Polyethylenoxide.

#### Filmbildner

[0067] Gebräuchliche Filmbildner sind beispielsweise Chitosan, mikrokristallines Chitosan, quaterniertes Chitosan, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymerisate, Polymere der Acrylsäurereihe, quaternäre Cellulose-Derivate, Kollagen, Hyaluronsäure bzw. deren Salze und ähnliche Verbindungen.

#### Antischuppenwirkstoffe

[0068] Als Antischuppenwirkstoffe kommen Pirocton Olamin (1-Hydroxy-4-methyl-6-(2,4,4-trimethylpentyl)-2-(1H)-pyridinonmonoethanolaminsalz), Baypival® (Climbazole), Ketoconazol®, (4-Acetyl-1-{4-[2-(2,4-dichlorphenyl) r-2-(1H-imidazol-1-ylmethyl)-1,3-dioxylan-c-4-ylmethoxyphenyl]piperazin, Ketoconazol, Elubiol, Selendisulfid, Schwefel kolloidal, Schwefelpolyethylenglykolsorbitanmonooleat, Schwefelrizinolpolyethylol, Schwefel-teer Destillate, Salicylsäure (bzw. in Kombination mit Hexachlorophen), Undexylensäure Monoethanolamid Sulfosuccinat Na-Salz, Lamepon® UD (Protein-Undecylensäurekondensat), Zinkpyrithion, Aluminiumpyrithion und Magnesiumpyrithion / Dipyrithion-Magnesiumsulfat in Frage.

#### Quellmittel

[0069] Als Quellmittel für wäßrige Phasen können Montmorillonite, Clay Mineralstoffe, Pemulen sowie alkylmodifizierte Carbopoltypen (Goodrich) dienen. Weitere geeignete Polymere bzw. Quellmittel können der Übersicht von R. Lochhead in *Cosm.Toil.* **108, 95 (1993)** entnommen werden.

#### Insekten-Repellentien

[0070] Als Insekten-Repellentien kommen N,N-Diethyl-m-toluamid, 1,2-Pentandiol oder Ethyl Butylacetylaminopropionate in Frage

#### Selbstbräuner und Depigmentierungsmittel

[0071] Als Selbstbräuner eignet sich Dihydroxyaceton. Als Tyrosinhibitoren, die die Bildung von Melanin verhindern und Anwendung in Depigmentierungsmitteln finden, kommen beispielsweise Arbutin, Ferulasäure, Kojisäure, Cumarinsäure und Ascorbinsäure (Vitamin C) in Frage.

#### Hydrotrope

[0072] Zur Verbesserung des Fließverhaltens können ferner Hydrotrope, wie beispielsweise Ethanol, Isopropylalkohol, oder Polyole eingesetzt werden. Polyole, die hier in Betracht kommen, besitzen vorzugsweise 2 bis 15 Kohlenstoffatome und mindestens zwei Hydroxylgruppen. Die Polyole können noch weitere funktionelle Gruppen, insbesondere Aminogruppen, enthalten bzw. mit Stickstoff modifiziert sein. Typische Beispiele sind

- Glycerin;
- Alkylenglycole, wie beispielsweise Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propylenglycol, Butylenglycol, Hexylenglycol sowie Polyethylenglycole mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 100 bis 1.000 Dalton;
- technische Oligoglyceringemische mit einem Eigenkondensationsgrad von 1,5 bis 10 wie etwa technische Diglyceringemische mit einem Diglyceringehalt von 40 bis 50 Gew.-%;
- Metholverbindungen, wie insbesondere Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Pentaerythrit und Dipentaerythrit;
- Niedrigalkylglucoside, insbesondere solche mit 1 bis 8 Kohlenstoffen im Alkylrest, wie beispielsweise Methyl- und Butylglucosid;
- Zuckeralkohole mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Sorbit oder Mannit,
- Zucker mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Glucose oder Saccharose;
- Aminozucker, wie beispielsweise Glucamin;
- Dialkoholamine, wie Diethanolamin oder 2-Amino-1,3-propandiol.

#### Konservierungsmittel

[0073] Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Formaldehydlösung, Parabene, Pentandiol oder Sorbinsäure sowie die unter der Bezeichnung Surfactine® bekannten Silberkomplexe und die in Anlage 6, Teil A und B der Kosmetikverordnung aufgeführten weiteren Stoffklassen.

#### Parfümöle und Aromen

[0074] Als Parfümöle seien genannt Gemische aus natürlichen und synthetischen Riechstoffen. Natürliche Riechstoffe sind Extrakte von Blüten (Lilie, Lavendel, Rosen, Jasmin, Neroli, Ylang-Ylang), Stengeln und Blättern (Geranium, Patchouli, Petitgrain), Früchten (Anis, Koriander, Kümmel, Wacholder), Fruchtschalen (Bergamotte, Zitrone, Orangen), Wurzeln (Macis, Angelica, Sellerie, Kardamon, Costus, Iris, Calmus), Hölzern (Pinien-, Sandel-, Guajak-, Zedern-, Rosenholz), Kräutern und Gräsern (Estragon, Lemongras, Salbei, Thymian), Nadeln und Zweigen (Fichte, Tanne, Kiefer, Latschen), Harzen und Balsamen (Galbanum, Elemi, Benzoe, Myrrhe, Olibanum, Opoponax). Weiterhin kommen tierische Rohstoffe in Frage, wie beispielsweise Zibet und Castoreum. Typische synthetische Riechstoffverbindungen sind Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbonylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkanale mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetal-

dehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone,  $\alpha$ -Isomethylionon und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Isoeugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene und Balsame. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen.

Auch ätherische Öle geringerer Flüchtigkeit, die meist als Aromakomponenten verwendet werden, eignen sich als Parfümöle, z.B. Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzenöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeerenöl, Vetiveröl, Olibanöl, Galbanumöl, Labolanumöl und Lavandinöl. Vorzugsweise werden Bergamotteöl, Dihydromyrcenol, Lilial, Lyril, Citronellol, Phenylethylalkohol,  $\alpha$ -Hexylzimaldehyd, Geraniol, Benzylacetone, Cyclamenaldehyd, Linalool, Boisambrene Forte, Ambroxan, Indol, Hedione, Sandelice, Citronenöl, Mandarinenöl, Orangenöl, Allylamilglycolat, Cyclovertal, Lavandinöl, Muskateller Salbeiöl,  $\beta$ -Damascone, Geraniumöl Bourbon, Cyclohexylsalicylat, Vertofix Coeur, Iso-E-Super, Fixolide NP, Evernyl, Iraldein gamma, Phenyllessigsäure, Geranylacetat, Benzylacetat, Rosenoxid, Romillat, Irotyl und Floramat allein oder in Mischungen, eingesetzt. Als Aromen kommen beispielsweise Pfefferminzöl, Krauseminzöl, Anisöl, Sternanisöl, Kümmelöl, Eukalyptusöl, Fenchelöl, Citronenöl, Wintergrünöl, Nelkenöl, Menthol und dergleichen in Frage.

#### Farbstoffe

[0075] Als Farbstoffe können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der Publikation "Kosmetische Färbemittel" der Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Verlag Chemie, Weinheim, 1984, S.81-106 zusammengestellt sind. Beispiele sind Kochenillrot A (C.I. 16255), Patentblau V (C.I.42051), Indigotin (C.I.73015), Chlorophyllin (C.I.75810), Chinolingelb (C.I.47005), Titandioxid (C.I.77891), Indanthrenblau RS (C.I. 69800) und Krapplack (C.I.58000). Als Lumineszenzfarbstoff kann auch Luminol enthalten sein. Diese Farbstoffe werden üblicherweise in Konzentrationen von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, eingesetzt.

[0076] Der Gesamtanteil der Hilfs- und Zusatzstoffe kann 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-%-bezogen auf die Mittel - betragen. Die Herstellung der Mittel kann durch übliche Kalt - oder Heißprozesse erfolgen; vorzugsweise arbeitet man nach der Phaseninversionstemperatur-Methode.

#### Beispiele

[0077] **Beispiel 1.** In einem 500-ml-Dreihalskolben mit Rührer und Rückflusskühler wurden in der Siedehitze 3 g Agar-Agar in 200 ml Wasser gelöst. Anschließend wurde die Mischung innerhalb von etwa 30 min unter starkem Rühren zunächst mit einer homogenen Dispersionen von 10 g Glycerin und 2 g Talk in ad 100 g Wasser und dann mit einer Zubereitung von 25 g Chitosan (Hydagen® DCMF, 1 Gew.-%ig in Glycolsäure, Cognis, Düsseldorf/FRG), 5 g eines wässrigen, 10 Gew.-%igen Extraktes von *Vaccinium myrtillus*, 3 g eines wässrigen 10 Gew.-%igen Extraktes von *Trifolium pratense*, 1 g Ascorbinsäure, 0,5 g Phenonip® (Konservierungsmittelmischung enthaltend Phenoxyethanol und Parabene) und 0,5 g Polysorbat-20 (Tween® 20, ICI) in ad 100 g Wasser versetzt. Die erhaltene Matrix wurde filtriert, auf 60 °C erwärmt und in eine 0,5 Gew.-%ige Natriumalginatlösung getropft. Nach dem Sieben wurde eine wässrige Zubereitung erhalten, die 8 Gew.-% Mikrokapseln mit einem mittleren Durchmesser von 1 mm enthielt.

[0078] **Beispiel 2.** In einem 500-ml-Dreihalskolben mit Rührer und Rückflusskühler wurden in der Siedehitze 3 g Agar-Agar in 200 ml Wasser gelöst. Anschließend wurde die Mischung innerhalb von etwa 30 min unter starkem Rühren zunächst mit einer homogenen Dispersionen von 10 g Glycerin und 2 g Talk in ad 100 g Wasser und dann mit einer Zubereitung von 25 g Chitosan (Hydagen® DCMF, 1 Gew.-%ig in Glycolsäure, Cognis, Düsseldorf/FRG), 5 g eines wässrigen, 10 Gew.-%igen Extraktes von *Vaccinium myrtillus*, 3 g eines wässrigen 10 Gew.-%igen Extraktes von *Trifolium pratense*, 1 g Tocopherol, 0,5 g Phenonip® (Konservierungsmittelmischung enthaltend Phenoxyethanol und Parabene) und 0,5 g Polysorbat-20 (Tween® 20, ICI) in ad 100 g Wasser versetzt. Die erhaltene Matrix wurde filtriert, auf 50 °C temperiert und unter starken Rühren im 2,5fachen Volumen Paraffinöl, das zuvor auf 15 °C gekühlt worden war, dispergiert. Die Dispersion wurde anschließend mit einer wässrigen Lösung enthaltend 1 Gew.-% Natriumlaurylsulfat und 0,5 Gew.-% Natriumalginat und dann mehrfach mit einer 0,5 Gew.-%igen wässrigen Phenoniplösung gewaschen, wobei die Ölphase entfernt wurde. Nach dem Sieben wurde eine wässrige Zubereitung erhalten, die 8 Gew.-% Mikrokapseln mit einem mittleren Durchmesser von 1 mm enthielt.

[0079] **Beispiel 3.** In einem 500-ml-Dreihalskolben mit Rührer und Rückflusskühler wurden in der Siedehitze 3 g Agar-Agar in 200 ml Wasser gelöst. Anschließend wurde die Mischung innerhalb von etwa 30 min unter starkem Rühren zunächst mit einer homogenen Dispersionen von 10 g Glycerin und 2 g Talk in ad 100 g Wasser und dann mit einer Zubereitung von 25 g Chitosan (Hydagen® DCMF, 1 Gew.-%ig in Glycolsäure, Cognis, Düsseldorf/FRG), 5 g eines wässrigen, 10 Gew.-%igen Extraktes von *Vaccinium myrtillus*, 3 g eines wässrigen 10 Gew.-%igen Extraktes von *Vitis vinifera*, 0,5 g Tocopherol, 0,5 g Ascorbinsäure, 0,5 g Phenonip® (Konservierungsmittelmischung enthaltend Phenoxyethanol und Parabene) und 0,5 g Polysorbat-20 (Tween® 20, ICI) in ad 100 g Wasser versetzt. Die erhaltene Matrix

wurde filtriert, auf 60 °C erwärmt und in eine 15 Gew.-%ige Lösung von Sodium Laureth Sulfate getropft. Nach dem Sieben wurde eine wässrige Zubereitung erhalten, die 9 Gew.-% Mikrokapseln mit einem mittleren Durchmesser von 1 mm enthielt.

**[0080] Beispiel 4.** In einem 500-ml-Dreihalskolben mit Rührer und Rückflusskühler wurden in der Siedehitze 3 g Agar-Agar in 200 ml Wasser gelöst. Anschließend wurde die Mischung innerhalb von etwa 30 min unter starkem Rühren zunächst mit einer homogenen Dispersionen von 10 g Glycerin und 2 g Talk in ad 100 g Wasser und dann mit einer Zubereitung von 25 g Chitosan (Hydagen® DCMF, 1 Gew.-%ig in Glycolsäure, Cognis, Düsseldorf/FRG), 5 g eines wässrigen, 10 Gew.-%igen Extraktes von *Trifolium pratense*, 3 g eines wässrigen 10 Gew.-%igen Extraktes von *Vitis vinifera*, 0,5 g Tocopherol, 0,5 g Ascorbinsäure, 0,5 g Phenonip® (Konservierungsmittelmischung enthaltend Phenoxyethanol und Parabene) und 0,5 g Polysorbat-20 (Tween® 20, ICI) in ad 100 g Wasser versetzt. Die erhaltene Matrix wurde filtriert, auf 60 °C erwärmt und in eine 15 Gew.-%ige Lösung von Natriumpyrophosphat getropft. Nach dem Sieben wurde eine wässrige Zubereitung erhalten, die 8 Gew.-% Mikrokapseln mit einem mittleren Durchmesser von 1 mm enthielt.

**[0081] Beispiel 5.** In einem 500-ml-Dreihalskolben mit Rührer und Rückflusskühler wurden in der Siedehitze 3 g Agar-Agar in 200 ml Wasser gelöst. Anschließend wurde die Mischung innerhalb von etwa 30 min unter starkem Rühren zunächst mit einer homogenen Dispersionen von 10 g Glycerin und 2 g Talk in ad 100 g Wasser und dann mit einer Zubereitung von 25 g Chitosan (Hydagen® DCMF, 1 Gew.-%ig in Glycolsäure, Cognis, Düsseldorf/FRG), 5 g eines wässrigen, 10 Gew.-%igen Extraktes von *Trifolium pratense*, 3 g eines wässrigen 10 Gew.-%igen Extraktes von *Thea vinensis*, 0,5 g Tocopherol, 0,5 g Ascorbinsäure, 0,5 g Phenonip® (Konservierungsmittelmischung enthaltend Phenoxyethanol und Parabene) und 0,5 g Polysorbat-20 (Tween® 20, ICI) in ad 100 g Wasser versetzt. Die so erhaltene Matrix wurde filtriert, auf 50 °C temperiert und unter starken Rühren im 2,5fachen Volumen Paraffinöl, das zuvor auf 15 °C gekühlt worden war, dispergiert. Die Dispersion wurde anschließend mit einer 15 Gew.-%igen Natriumpyrophosphatlösung und dann mehrfach mit einer 0,5 Gew.-%igen wässrigen Phenoniplösung gewaschen, wobei die Ölphase entfernt wurde. Nach dem Sieben wurde eine wässrige Zubereitung erhalten, die 10 Gew.-% Mikrokapseln mit einem mittleren Durchmesser von 1 mm enthielt.

**[0082] Beispiel 6.** In einem 500-ml-Dreihalskolben mit Rührer und Rückflusskühler wurden in der Siedehitze 3 g Gelatine in 200 ml Wasser gelöst. Anschließend wurde die Mischung innerhalb von etwa 30 min unter starkem Rühren zunächst mit einer homogenen Dispersionen von 10 g Glycerin und 2 g Talk in ad 100 g Wasser und dann mit einer Zubereitung von 25 g Chitosan (Hydagen® DCMF, 1 Gew.-%ig in Glycolsäure, Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG), 3 g eines wässrigen, 10 Gew.-%igen Extraktes von *Vaccinium myrtillus*, 2 g eines wässrigen 10 Gew.-%igen Extraktes von *Trifolium pratense*, 3 g eines wässrigen 10 Gew.-%igen Extraktes von *Vitis vinifera*, 0,5 g Tocopherol, 0,5 g Ascorbinsäure, 0,5 g Phenonip® in ad 100 g Wasser versetzt. Die erhaltene Matrix wurde filtriert, auf 60 °C erwärmt und in eine 0,5 Gew.-%ige Lösung von Hydagen® SCD (succinyliertes Chitosan, Cognis) getropft. Nach dem Sieben wurde eine wässrige Zubereitung erhalten, die 8 Gew.-% Mikrokapseln mit einem mittleren Durchmesser von 1 mm enthielt.

**[0083] Beispiel 7.** In einem 500-ml-Dreihalskolben mit Rührer und Rückflusskühler wurden in der Siedehitze 3 g Agar-Agar in 200 ml Wasser gelöst. Anschließend wurde die Mischung innerhalb von etwa 30 min unter starkem Rühren zunächst mit einer homogenen Dispersionen von 10 g Glycerin und 2 g Talk in ad 100 g Wasser und dann mit einer Zubereitung von 25 g Chitosan (Hydagen® DCMF, 1 Gew.-%ig in Glycolsäure, Cognis, Düsseldorf/FRG), 3 g eines wässrigen, 10 Gew.-%igen Extraktes von *Vaccinium myrtillus*, 2 g eines wässrigen 10 Gew.-%igen Extraktes von *Trifolium pratense*, 3 g eines wässrigen 10 Gew.-%igen Extraktes von *Vitis vinifera*, 1 g eines wässrigen 10 Gew.-%igen Extraktes von *Thea vinensis*, 0,5 g Tocopherol, 0,5 g Ascorbinsäure, 0,5 g Phenonip® (Konservierungsmittelmischung enthaltend Phenoxyethanol und Parabene) und 0,5 g Polysorbat-20 (Tween® 20, ICI) in ad 100 g Wasser versetzt. Die erhaltene Matrix wurde filtriert, auf 60 °C erwärmt und in eine 0,5 Gew.-%ige Natriumalginatlösung getropft. Zum Erhalt von Mikrokapseln gleichen Durchmessers wurden die Zubereitungen anschließend gesiebt.

**[0084] Beispiel 8.** In einer Rührapparatur wurden 10 g eines gefriergetrockneten Extraktes von *Vaccinium myrtillus*, 10 g eines gefriergetrockneten Extraktes von *Trifolium pratense*, 5 g eines gefriergetrockneten Extraktes von *Vitis vinifera*, 2 g Tocopherol und 2 g Ascorbinsäure vorgelegt und mit 100 g einer 20 Gew.-%igen Lösung von Sojalecithin in Propylenglycol versetzt. Die Mischung wurde auf 65 °C erwärmt und solange gerührt, bis eine homogene, klare Lösung resultierte.

**[0085] Beispiel 9.** In einer Rührapparatur wurden 10 g eines gefriergetrockneten Extraktes von *Vaccinium myrtillus*, 10 g eines gefriergetrockneten Extraktes von *Trifolium pratense*, 5 g eines gefriergetrockneten Extraktes von *Vitis vinifera*, 5 g eines gefriergetrockneten Extraktes von *Thea vinensis*, 2 g Tocopherol und 2 g Ascorbinsäure vorgelegt und mit 100 g einer 20 Gew.-%igen Lösung von Sojalecithin in Propylenglycol versetzt. Die Mischung wurde auf 65 °C erwärmt und solange gerührt, bis eine homogene, klare Lösung resultierte.

**[0086]** In der nachfolgenden Tabelle 1 sind eine Reihe von Formulierungsbeispiele für kosmetische Zubereitungen enthalten.

**Tabelle 1****Beispiele für kosmetische Zubereitungen (Wasser, Konservierungsmittel ad 100 Gew.-%)**

Zusammensetzung (INCI)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<b>Emulgade® SE</b> Glyceryl Sterate (and) Ceteareth 12/20 (and) Cetearyl Alcohol (and) Cetyl Palmitate	5,0	5,0	4,0	-	-	5,0	5,0	4,0	-	-
<b>Eumulgin® B1</b> Ceteareth-12	-	-	1,0	-	-	-	-	1,0	-	-
<b>Lameform® TGI</b> Polyglyceryl-3 Isostearate	-	-	-	4,0	-	-	-	-	4,0	-
<b>Dehymuls® PGPH</b> Polyglyceryl-2 Dipolyhydroxystearate	-	-	-	-	4,0	-	-	-	-	4,0
<b>Monomuls® 90-O 18</b> Glyceryl Oleate	-	-	-	2,0	-	-	-	-	2,0	-
<b>Cetiol® HE</b> PEG-7 Glyceryl Cocoate	-	-	-	-	2,0	-	-	-	-	2,0
<b>Cetiol® OE</b> Dicaprylyl Ether	-	-	-	5,0	6,0	-	-	-	5,0	6,0
<b>Cetiol® PGL</b> Hexyldecanol (and) Hexyldecyl Laurate	-	-	3,0	10,0	9,0	-	-	3,0	10,0	9,0
<b>Cetiol® SN</b> Cetearyl Isononanoate	3,0	3,0	-	-	-	3,0	3,0	-	-	-
<b>Cetiol® V</b> Decyl Oleate	3,0	3,0	-	-	-	3,0	3,0	-	-	-
<b>Myritol® 318</b> Coco Caprylate Caprate	-	-	3,0	5,0	5,0	-	-	3,0	5,0	5,0
<b>Bees Wax</b>	-	-	-	7,0	5,0	-	-	-	7,0	5,0
<b>Nutrilan® Elastin E20</b> Hydrolyzed Elastin	2,0	-	-	-	-	2,0	-	-	-	-
<b>Nutrilan® I-50</b> Hydrolyzed Collagen	-	2,0	-	-	-	-	2,0	-	-	-
<b>Gludine® AGP</b> Hydrolyzed Wheat Gluten	-	-	0,5	-	-	-	-	0,5	-	-
<b>Gludine® WK</b> Sodium Cocoyl Hydrolyzed Wheat Protein	-	-	-	0,5	0,5	-	-	-	0,5	0,5
<b>Euperlan® PK 3000 AM</b> Glycol Distearate (and) Laureth-4 (and) Cocamidopropyl Betaine	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Arypon® F</b> Laureth-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Mikrokapseln</b> gemäß Bsp.7	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
<b>Hydagen® CMF</b> Chitosan	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
<b>Magnesium Sulfate Hepta Hydrate</b>	-	-	-	1,0	1,0	-	-	-	1,0	1,0
<b>Glycerin (86 Gew.-%ig)</b>	3,0	3,0	5,0	5,0	3,0	3,0	3,0	5,0	5,0	3,0

(1,6) Softcreme, (2,3,7,8) Feuchtigkeitsemulsion, (4,5,9,10) Nachtcreme

**Tabelle 1****Beispiele für kosmetische Zubereitungen (Wasser, Konservierungsmittel ad 100 Gew.-%) – Forts.**

Zusammensetzung (INCI)	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
<b>Dehymuls® PGPH</b> Polyglyceryl-2 Dipolyhydroxystearate	4,0	3,0	-	5,0	-	-	-	-	-	-
<b>Lameform® TGI</b> Polyglyceryl-3 Disostearate	2,0	1,0	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Emulgade® PL 68/50</b> Cetearyl Glucoside (and) Cetearyl Alcohol	-	-	-	-	4,0	-	-	-	3,0	-
<b>Eumulgin®B2</b> Ceteareth-20	-	-	-	-	-	-	-	2,0	-	-
<b>Tegocare® PS</b> Polyglyceryl-3 Methylglucose Distearate	-	-	3,0	-	-	-	4,0	-	-	-
<b>Eumulgin VL 75</b> Polyglyceryl-2 Dipolyhydroxystearate (and) Lauryl Glucoside (and) Glycerin	-	-	-	-	-	3,5	-	-	2,5	-
<b>Bees Wax</b>	3,0	2,0	5,0	2,0	-	-	-	-	-	-
<b>Cutina® GMS</b> Glyceryl Stearate	-	-	-	-	-	2,0	4,0	-	-	4,0
<b>Lanette® O</b> Cetearyl Alcohol	-	-	2,0	-	2,0	4,0	2,0	4,0	4,0	1,0
<b>Antaron® V 216</b> PVP / Hexadecane Copolymer	-	-	-	-	-	3,0	-	-	-	2,0
<b>Myritol® 818</b> Cocoglycerides	5,0	-	10,0	-	8,0	6,0	6,0	-	5,0	5,0
<b>Finsolv® TN</b> C12/15 Alkyl Benzoate	-	6,0	-	2,0	-	-	3,0	-	-	2,0
<b>Cetiol® J 600</b> Oleyl Erucate	7,0	4,0	3,0	5,0	4,0	3,0	3,0	-	5,0	4,0
<b>Cetiol® OE</b> Dicaprylyl Ether	3,0	-	6,0	8,0	6,0	5,0	4,0	3,0	4,0	6,0
<b>Mineral Oil</b>	-	4,0	-	4,0	-	2,0	-	1,0	-	-
<b>Cetiol® PGL</b> Hexadecanol (and) Hexyldecyl Laurate	-	7,0	3,0	7,0	4,0	-	-	-	1,0	-
<b>Bisabolol</b>	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
<b>Mikrokapseln</b> gemäß Bsp.9	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
<b>Hydagen® CMF</b> Chitosan	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
<b>Neo HelioPan® Hydro</b> Sodium Phenylbenzimidazole Sulfonate	3,0	-	-	3,0	-	-	2,0	-	2,0	-
<b>Neo HelioPan® 303</b> Octocrylene	-	5,0	-	-	-	4,0	5,0	-	-	10,0
<b>Neo HelioPan® BB</b> Benzophenone-3	1,5	-	-	2,0	1,5	-	-	-	2,0	-
<b>Neo HelioPan® E 1000</b> Isoamyl p-Methoxycinnamate	5,0	-	4,0	-	2,0	2,0	4,0	10,0	-	-
<b>Neo HelioPan® AV</b> Octyl Methoxycinnamate	4,0	-	4,0	3,0	2,0	3,0	4,0	-	10,0	2,0
<b>Uvinul® T 150</b> Octyl Triazone	2,0	4,0	3,0	1,0	1,0	1,0	4,0	3,0	3,0	3,0
<b>Zinc Oxide</b>	-	6,0	6,0	-	4,0	-	-	-	-	5,0
<b>Titanium Dioxide</b>	-	-	-	-	-	-	-	5,0	-	-
<b>Glycerin (86 Gew.-%lg)</b>	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0

(11) W/O-Sonnenschutzcreme, (12-14) W/O-Sonnenschutzlotion, (15, 18, 20) O/W-Sonnenschutzlotion  
 (16, 17, 19) O/W-Sonnenschutzcreme

## Patentansprüche

### 1. Antioxidative Zubereitungen, enthaltend

- (a) mindestens zwei Extrakte ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird von *Vaccinium myrtillus*, *Trifolium pratense*, *Vitis vinifera* sowie *Thea sinensis*, und  
(b) Vitamin E und/oder Vitamin C.

### 2. Antioxidative Zubereitungen, enthaltend

- (a) mindestens zwei Wirkstoffe ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird von Anthocyanosiden, Isoflavonglucosiden und Polyphenolen, und  
(b) Tocopherol und/oder Ascorbinsäure.

### 3. Zubereitungen nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie die Komponenten (a) und (b) - bezogen jeweils auf den Feststoffgehalt - im Gewichtsverhältnis 1 : 9 bis 9 : 1 enthalten.

### 4. Zubereitungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie in verkapselter Form vorliegen.

### 5. Mikrokapseln mit mittleren Durchmessern im Bereich von 0,1 bis 5 mm, bestehend aus einer Hüllmembran und einer die Wirkstoffe enthaltenden Matrix, dadurch erhältlich, dass man

- (i) aus Gelbildnern, Chitosanen und den Komponenten (a) und (b) nach den Ansprüchen 1 oder 2 eine Matrix zubereitet,  
(ii) gegebenenfalls die Matrix in einer Ölphase dispergiert,  
(iii) die dispergierte Matrix mit wässrigen Lösungen anionischer Polymeren behandelt und gegebenenfalls dabei die Ölphase entfernt.

### 6. Mikrokapseln mit mittleren Durchmessern im Bereich von 0,1 bis 5 mm, bestehend aus einer Hüllmembran und einer die Wirkstoffe enthaltenden Matrix, dadurch erhältlich, dass man

- (i) aus Gelbildnern, anionischen Polymeren und den Komponenten (a) und (b) nach den Ansprüchen 1 oder 2 eine Matrix zubereitet,  
(ii) gegebenenfalls die Matrix in einer Ölphase dispergiert,  
(iii) die dispergierte Matrix mit wässrigen Chitosanlösungen behandelt und gegebenenfalls dabei die Ölphase entfernt.

### 7. Verfahren zur Herstellung von Mikrokapseln mit mittleren Durchmessern im Bereich von 0,1 bis 5 mm, bestehend aus einer Hüllmembran und einer die Wirkstoffe enthaltenden Matrix, bei dem man

- (i) aus Gelbildnern, Chitosanen und den Komponenten (a) und (b) nach den Ansprüchen 1 oder 2 eine Matrix zubereitet,  
(ii) gegebenenfalls die Matrix in einer Ölphase dispergiert,  
(iii) die dispergierte Matrix mit wässrigen Lösungen anionischer Polymeren behandelt und gegebenenfalls dabei die Ölphase entfernt.

### 8. Verfahren zur Herstellung von Mikrokapseln mit mittleren Durchmessern im Bereich von 0,1 bis 5 mm, bestehend aus einer Hüllmembran und einer die Wirkstoffe enthaltenden Matrix, bei dem man

- (i) aus Gelbildnern, anionischen Polymeren und den Komponenten (a) und (b) nach den Ansprüchen 1 oder 2 eine Matrix zubereitet,  
(ii) gegebenenfalls die Matrix in einer Ölphase dispergiert,  
(iii) die dispergierte Matrix mit wässrigen Chitosanlösungen behandelt und gegebenenfalls dabei die Ölphase entfernt.

### 9. Verfahren nach den Ansprüchen 7 und/oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass man als Gelbildner Heteropolysaccharide oder Proteine einsetzt.

## EP 1 344 516 A1

10. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass man als Heteropolysaccharide Agarosen, Agar-Agar, Pektine, Xanthane sowie deren Gemische einsetzt.

11. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass man als Proteine Gelatine einsetzt.

12. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 7 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass man Chitosane einsetzt, die ein mittleres Molekulargewicht im Bereich von 10.000 bis 500.000 bzw. 800.000 bis 1.200.000 Dalton aufweisen.

13. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 7 bis 12, **dadurch gekennzeichnet**, dass man anionische Polymere einsetzt, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Salzen der Alginsäure, anionischen Chitosanderivaten, Poly(meth)acrylaten und Carboxymethylcellulosen.

14. Pro-liposomale Wirkstoffgemische, dadurch erhältlich, dass man die Komponenten (a) und (b) nach den Ansprüchen 1 oder 2 in kosmetisch akzeptablen Lösemitteln mit Lecithinen und/oder Phospholipiden behandelt.

15. Verfahren zur Herstellung pro-liposomaler Wirkstoffgemische, bei dem man die Komponenten (a) und (b) nach den Ansprüchen 1 oder 2 in kosmetisch akzeptablen Lösemitteln mit Lecithinen und/oder Phospholipiden behandelt.

16. Verwendung von gegebenenfalls verkapselten Wirkstoffgemischen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5 und 13 als Antioxidantien.

17. Verwendung von gegebenenfalls verkapselten Wirkstoffgemischen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5 und 13 als Antiageing-Mittel.

18. Verwendung von gegebenenfalls verkapselten Wirkstoffgemischen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6 und 14 zur Herstellung von kosmetischen und/oder pharmazeutischen Zubereitungen.

19. Verwendung von gegebenenfalls verkapselten Wirkstoffgemischen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6 und 14 als Nahrungsmittelergänzungstoff.

20. Verwendung von gegebenenfalls verkapselten Wirkstoffgemischen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6 und 14 als Tierfutterzusatzstoff.

21. Verwendung von gegebenenfalls verkapselten Wirkstoffgemischen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6 und 14 zur topischen Anwendung.

22. Verwendung von gegebenenfalls verkapselten Wirkstoffgemischen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6 und 14 zur oralen Aufnahme.





Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER TEILRECHERCHENBERICHT

der nach Regel 45 des Europäischen Patent-  
übereinkommens für das weitere Verfahren als  
europäischer Recherchenbericht gilt

Nummer der Anmeldung

EP 02 00 5583

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	EP 1 072 254 A (SUNSTAR INC) 31. Januar 2001 (2001-01-31) * Absätze '0024!', '0031!', '0036!', '0039!', '0051!', '0076!; Ansprüche 1-5,9; Beispiele 1-5,12; Tabelle 1 *	1-4,17, 18,22	A61K7/00 A61K7/06 A61K7/48 A61K7/42 A61K31/375 A61K31/355 A61K35/78
X	WO 98 33494 A (KOSBAB JOHN V) 6. August 1998 (1998-08-06) * Seite 20, Zeile 10 * * Seite 23, Zeile 15 - Seite 27, Zeile 6; Ansprüche 6,11,21,24; Beispiele A,B; Tabelle 4 *	1-4,16, 18,19,22	A61K9/50 A23L1/30 A23L1/302 A23K1/00
X	US 5 895 652 A (GIAMPAPA VINCENT C) 20. April 1999 (1999-04-20) * Spalte 10, Zeile 11 - Zeile 21; Anspruch 1 * * Spalte 5, Zeile 14 *	1,2,4, 16-19,22	
-/--			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			A61K
<b>UNVOLLSTÄNDIGE RECHERCHE</b> <p>Die Recherchenabteilung ist der Auffassung, daß ein oder mehrere Ansprüche, den Vorschriften des EPU in einem solchen Umfang nicht entspricht bzw. entsprechen, daß sinnvolle Ermittlungen über den Stand der Technik für diese Ansprüche nicht, bzw. nur teilweise, möglich sind.</p> <p>Vollständig recherchierte Patentansprüche:</p> <p>Unvollständig recherchierte Patentansprüche:</p> <p>Nicht recherchierte Patentansprüche:</p> <p>Grund für die Beschränkung der Recherche:</p> <p style="text-align: center;">Siehe Ergänzungsblatt C</p>			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	
DEN HAAG		3. Oktober 2002	
		Prüfer	
		Minas, S	
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</b> <p>X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet  Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie  A: technologischer Hintergrund  O: nichtschriftliche Offenbarung  P: Zitiertliteratur</p> <p>T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze  E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist  D: in der Anmeldung angeführtes Dokument  L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument</p> <p>&amp; Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPO FORM 1503 03.02 (PUBCOB)



Europäisches  
Patentamt

UNVOLLSTÄNDIGE RECHERCHE  
ERGÄNZUNGSBLATT C

Nummer der Anmeldung  
EP 02 00 5583

Obwohl die Ansprüche 16,17,21 und 22 sich auf ein Verfahren zur Behandlung des menschlichen und/oder tierischen Körpers beziehen (Artikel 52(4) EPÜ), wurde die Recherche durchgeführt und gründete sich auf die angeführten Wirkungen der Zusammensetzung.



Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER  
TEILRECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 02 00 5583

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	
X	US 6 228 387 B1 (BOROD MURRAY) 8. Mai 2001 (2001-05-08) * Spalte 4, Zeile 46 - Spalte 5, Zeile 38 * * Spalte 6, Zeile 57 - letzte Zeile; Ansprüche 2,6 *	1-4,16, 18,22	
X	DE 201 15 071 U (KLINGMUELLER MARTIN) 29. November 2001 (2001-11-29) * Ansprüche; Beispiele *	1-4,18, 19,22	
X	DE 200 12 510 U (KLINGMUELLER MARTIN) 30. November 2000 (2000-11-30) * Ansprüche; Beispiele *	1-4,18, 19,22	
X	DE 196 08 563 A (HITTICH KATHARINA) 2. Oktober 1997 (1997-10-02) * Beispiel 43 *	1,2,4, 18,22	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
A	EP 1 064 910 A (PRIMACARE S A) 3. Januar 2001 (2001-01-03) * Absatz '0030!; Ansprüche 1-8,19,21; Beispiele 5,6 *	5,7,9-13	
A	EP 1 064 911 A (PRIMACARE S A) 3. Januar 2001 (2001-01-03) * Absatz '0030!; Ansprüche 1-8,19,21; Beispiele 5,6 *	6,8-13	
A	EP 1 138 313 A (PRIMACARE S A) 4. Oktober 2001 (2001-10-04) * Absatz '0006!; Ansprüche 1-3,8 *	14,15	
A	EP 1 138 311 A (PRIMACARE S A) 4. Oktober 2001 (2001-10-04) * Absatz '0010!; Ansprüche 1,2,6 *	14,15	
	---		
	-/--		

EPO FORM 1503 02.82 (P04C12)



Europäisches  
Patentamt

**EUROPÄISCHER  
TEILRECHERCHENBERICHT**

Nummer der Anmeldung  
EP 02 00 5583

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	
A	WO 01 06997 A (LONG STEWART PAUL ;GALLEY EDWARD (GB); BOOTS CO PLC (GB); CRAIG AI) 1. Februar 2001 (2001-02-01) * Ansprüche * -----	21	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)

EPO FORM 1503 03.82 (P4C17)



Europäisches  
Patentamt

Nummer der Anmeldung

EP 02 00 5583

#### GEBÜHRENPFLICHTIGE PATENTANSPRÜCHE

Die vorliegende europäische Patentanmeldung enthielt bei Ihrer Einreichung mehr als zehn Patentansprüche.

☐ Nur ein Teil der Anspruchsgebühren wurde innerhalb der vorgeschriebenen Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die ersten zehn sowie für jene Patentansprüche erstellt, für die Anspruchsgebühren entrichtet wurden, nämlich Patentansprüche:

☐ Keine der Anspruchsgebühren wurde innerhalb der vorgeschriebenen Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die ersten zehn Patentansprüche erstellt.

#### MANGELNDE EINHEITLICHKEIT DER ERFINDUNG

Nach Auffassung der Recherchenabteilung entspricht die vorliegende europäische Patentanmeldung nicht den Anforderungen an die Einheitlichkeit der Erfindung und enthält mehrere Erfindungen oder Gruppen von Erfindungen, nämlich:

Siehe Ergänzungsblatt B

☐ Alle weiteren Recherchegebühren wurden innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.

☒ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Recherchenabteilung nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.

☐ Nur ein Teil der weiteren Recherchegebühren wurde innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die Teile der Anmeldung erstellt, die sich auf Erfindungen beziehen, für die Recherchegebühren entrichtet worden sind, nämlich Patentansprüche:

☐ Keine der weiteren Recherchegebühren wurde innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die Teile der Anmeldung erstellt, die sich auf die zuerst in den Patentansprüchen erwähnte Erfindung beziehen, nämlich Patentansprüche:



Europäisches  
Patentamt

**MANGELNDE EINHEITLICHKEIT  
DER ERFINDUNG  
ERGÄNZUNGSBLATT B**

Nummer der Anmeldung  
EP 02 00 5583

Nach Auffassung der Recherchenabteilung entspricht die vorliegende europäische Patentanmeldung nicht den Anforderungen an die Einheitlichkeit der Erfindung und enthält mehrere Erfindungen oder Gruppen von Erfindungen, nämlich:

**1. Ansprüche: 1, 9-14**

Verwendung von Zuckerestern als Wirkstoffe zur Herstellung von kosmetischen und/oder pharmazeutischen Zubereitungen.

**2. Ansprüche: 2, 9-14**

Verwendung von Zuckerestern als anti-inflammatorische Wirkstoffe

**3. Ansprüche: 3, 9-14**

Verwendung von Zuckerestern als Wirkstoffe zum Schutz von Haut und Haaren gegen die Einwirkung von UV-Strahlen.

**4. Ansprüche: 4, 9-14**

Verwendung von Zuckerestern als Wirkstoffe zum Schutz von Haut und Haaren gegen Umweltgifte und oxidativen Stress.

**5. Ansprüche: 5, 9-14**

Verwendung von Zuckerestern als Anti-Ageingmittel

**6. Ansprüche: 6, 9-14**

Verwendung von Zuckerestern als Anti-Protease-Wirkstoffe

**7. Ansprüche: 7, 9-14**

Verwendung von Zuckerestern als Wirkstoffe zur Inhibierung der Melaninsynthese in Haar- und Hautzellen

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 02 00 5583

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Daten des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

03-10-2002

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1072254 A	31-01-2001	JP 11302142 A	02-11-1999
		CA 2330128 A1	04-11-1999
		EP 1072254 A1	31-01-2001
		WO 9955298 A1	04-11-1999
WO 9833494 A	06-08-1998	AU 6141498 A	25-08-1998
		EP 1021177 A1	26-07-2000
		JP 2001511153 T	07-08-2001
		WO 9833494 A1	06-08-1998
		US 2001031744 A1	18-10-2001
US 5895652 A	20-04-1999	KEINE	
US 6228387 B1	08-05-2001	KEINE	
DE 20115071 U	29-11-2001	DE 20115071 U1	29-11-2001
DE 20012510 U	30-11-2000	DE 20012510 U1	30-11-2000
DE 19608563 A	02-10-1997	DE 19608563 A1	02-10-1997
EP 1064910 A	03-01-2001	EP 1064910 A1	03-01-2001
		AU 5818700 A	22-01-2001
		WO 0101929 A2	11-01-2001
EP 1064911 A	03-01-2001	EP 1064911 A1	03-01-2001
		AU 5977300 A	22-01-2001
		WO 0101926 A1	11-01-2001
EP 1138313 A	04-10-2001	EP 1138313 A1	04-10-2001
		AU 5469801 A	08-10-2001
		WO 0172264 A2	04-10-2001
EP 1138311 A	04-10-2001	EP 1138311 A1	04-10-2001
		AU 5469501 A	15-10-2001
		WO 0174303 A1	11-10-2001
WO 0106997 A	01-02-2001	AU 6987000 A	13-02-2001
		WO 0106997 A1	01-02-2001
		EP 1229888 A1	14-08-2002

EPO FORM P0481

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82